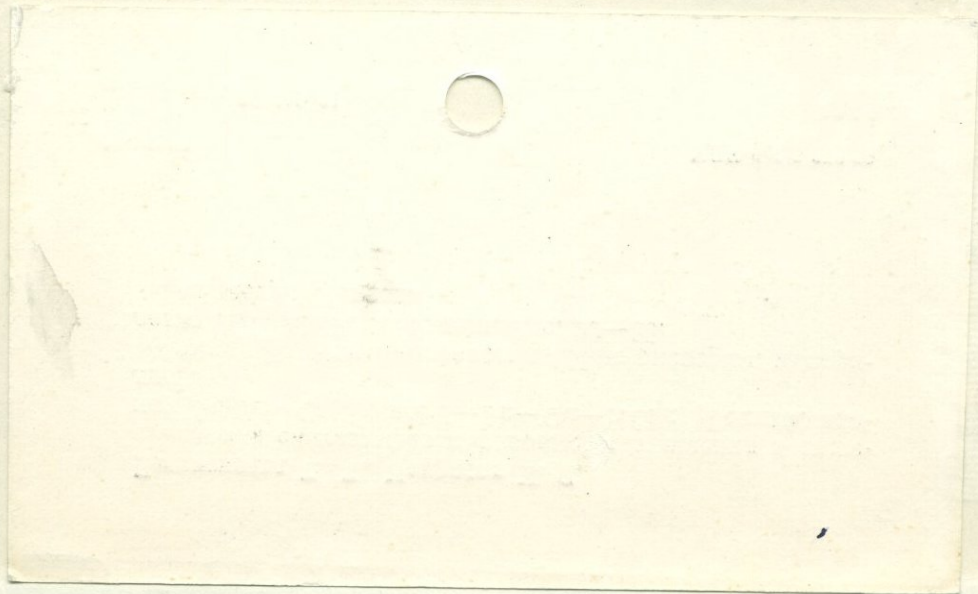


А.А. БЕУС, Л. И. ГРАБОВСКАЯ, Н.В. ТИХОНОВА

ГЕОХИМИЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЫ

Alfred
Edwards
5440
5.10
1989 P.
J. H. Edwards
548
L. Edwards



А. А. БЕУС, Л. И. ГРАБОВСКАЯ, Н. В. ТИХОНОВА

ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

1875



МОСКВА „НЕДРА“
1976



Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В. Геохимия окружающей среды. М., «Недра», 1976, 248 с.

В книге на основании обширного, в значительной мере оригинального фактического материала рассматриваются особенности химического состава литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы, а также геохимическая связь, существующая между этими геосферами с точки зрения формирования окружающей человека среды. Характеристика природных химических составов пресных вод, почв и растений обосновывается статистическими расчетами. Всесторонне анализируются природные и антропогенные факторы, определяющие изменение химического состава природных вод, атмосферы, почв и растений; оценивается их роль во времени.

Книга предназначена для научных работников, инженеров и техников, занимающихся проблемами окружающей человека среды, а также для студентов вузов.

Табл. 131, ил. 14, список лит. — 343 назв.

Введение, а также главы I, II и V написаны А. А. Беусом, гл. III — Н. В. Тихоновой, гл. IV — Л. И. Грабовской.

Жизнь и деятельность человека, а также человеческого общества в целом развиваются и протекают на поверхности земного шара, точнее, на поверхности коры земного шара, которая представляет собой самую внешнюю и самую тонкую из концентрических оболочек нашей планеты (рис. 1).

Земная кора, толщина твердой части которой составляет в среднем 33 км, в свою очередь подразделяется на три геосферы, различающиеся по физическому состоянию и химическому составу слагающего их вещества:

- 1) литосферу, или твердую часть земной коры;
- 2) гидросферу — прерывистую водную оболочку земной коры;
- 3) атмосферу — газообразную самую внешнюю оболочку земной коры и земного шара в целом.

Все три оболочки являются продуктами длительной эволюции внешней части нашей планеты, начавшейся, судя по измерениям абсолютного возраста наиболее древних пород земной коры радиоактивными методами, более 4 млрд. лет назад. Эволюция эта продолжается и в настоящее время, проявляясь, в частности, в непрерывном взаимодействии трех перечисленных выше геосфер земной коры. При этом границей, или фронтом, на котором происходит отмеченное взаимодействие, является главным образом поверхность литосферы, соприкасающаяся как с водной, так и с воздушной оболочками Земли. Интенсивное взаимодействие и взаимообмен жидкой и газообразной геосфер имеют место также на границе между гидро- и атмосферой.

Характерно, что эта относительно очень узкая зона взаимодействия трех оболочек земной коры и явилась областью расцвета жизни на Земле и в конечном итоге областью, в пределах которой возникло, существует и развивается человеческое общество.

Наличие жизни во всем многообразии ее форм и проявлений является наиболее замечательной особенностью рассматриваемой области земной коры, определяющей специфические черты ее эволюции во времени и пространстве.

В. И. Вернадский — основоположник учения о геохимической роли живых организмов на поверхности нашей планеты — подчеркивал, что на земной поверхности нет химической силы, более постоянно действующей,

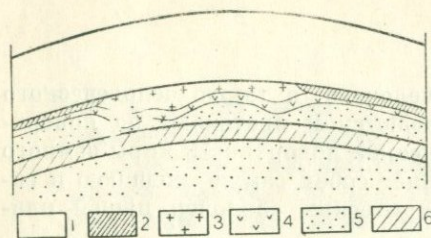


Рис. 1. Строение приповерхностных оболочек земного шара

1 — атмосфера; 2 — океан; 3 — гранитный слой литосферы; 4 — базальтовый слой литосферы; 5 — верхняя мантия; 6 — слой пониженных скоростей

а потому более могущественной по своим конечным результатам, чем живые организмы, взятые в целом [41].

Биосфера* находится в непрерывном и тесном взаимодействии со всеми тремя неорганическими геосферами земной коры, и в этом взаимодействии заключается сущность эволюции жизни на поверхности Земли.

Таким образом, понятие об окружающей человека среде включает комплекс факторов, определяющихся конкретными особенностями взаимосвязи и взаимодействия четырех геосфер: биосферы, атмосферы, гидросферы и поверхностной части литосферы.

Говоря об окружающей человека среде, обычно выделяют четыре геохимические си-

стемы, являющиеся ее составными частями: 1) воздушную; 2) водную, 3) почвенную; 4) горных пород поверхности литосферы**.

Эти системы не включают в себя сложные экологические сообщества биосферы, которые должны быть предметом специального рассмотрения биологов и биохимиков. Сам человек, являющийся одним из наиболее сложных продуктов биосферы, в течение многих миллионов лет эволюции человеческого рода практически не оказывал сколько-нибудь заметного влияния на окружающую среду. Он активно пользовался ее дарами, боролся за свое существование с враждебными силами природы и по мере своих сил и возможностей приспособлялся к среде обитания к своим потребностям. До тех пор пока эти потребности ограничивались строительством простейших жилищ, примитивным сельским хозяйством и ремесленничеством, воздействие человека на окружающую среду ограничивалось непосредственным приложением его ручного труда. Однако было бы ошибкой недооценивать влияние человека на природу и в этот период, начавшийся порядка 10 тыс. лет назад и ознаменовавшийся усилиями многих народов приспособить окружающую среду для удовлетворения своих сельскохозяйственных нужд. Мы не знаем, сколько столетий требовалось древним обитателям Среднего Востока для того, чтобы превратить цветущие земли Месопотамии в бесплодные пустыни, но по оставшимся историческим свидетельствам можем судить, что опустынивание и засоление земель явилось следствием неразумного уничтожения лесов и неправильного использования орошения. Следы древнего орошения наблюдаются в современных пустынях Средней Азии, некогда бывших областями цветущей древней цивилизации. Еще в средние века большая часть территории Западной Европы

* Биосфера — это толща земной коры, населенная живыми организмами, где проявляется геологическая деятельность живой материи во всех ее формах [41].

** Эта система включает разнообразные горные породы поверхностной части литосферы, находящиеся в активном взаимодействии с тремя предыдущими системами, а также с биосферой (в том числе с участками литосферы, доступными человеку при наличии имеющихся технических средств).

и европейской части СССР была покрыта дремучими лесами, ныне уничтоженными объединенными усилиями хлеборобов многих стран, задолго до смены феодального общества капиталистической системой. Таким образом, еще не так давно, всего несколько сот лет назад, биологическая компонента окружающей человека среды достаточно резко отличалась от того, что получило в наследство от своих предков современное поколение человечества. Однако в допромышленный период развития и на ранней стадии промышленного периода человека, всецело занятого борьбой с непокорными силами природы, мало интересовали возможные конечные результаты его деятельности, которая практически еще не нарушала сколько-нибудь серьезно установившееся равновесие во взаимодействии геосфер. И долгое время казалось, что так будет продолжаться вечно. В эти периоды развития человеческого общества окружающая среда активно воздействовала на жизнь человека, однако обратная связь — воздействие человека на окружающую среду — проявлялась лишь в ограниченной степени, оставаясь за немногими исключениями за пределами внимания ученых и общественных деятелей — наиболее дальновидной части человечества.

Технический прогресс земной цивилизации изменил это положение коренным образом. Начавшаяся после второй мировой войны научно-техническая революция сопровождалась резким скачком использования природных ресурсов и промышленного производства в глобальном масштабе. Продолжая расти экспоненциально в течение последних 25 лет (рис. 2), производство и потребление природного сырья достигло огромных объемов. С 1965 г. в мире ежегодно добывается и сжигается порядка 3 млрд. т каменного угля, извлекается из недр более 0,5 млрд. т железной руды, более 40 млн. т бокситов, более 5 млн. т меди и т. д. Ниже приводится мировое потребление главнейших металлов (в млн. т) за период 1961—1970 гг.:

Al	6,5	Pb	2,6	Mo	0,05
Fe	350,0	Cr	1,5	Co	0,015
Cu	5,2	Ni	0,5	Hg	0,01
Zn	4,0	Sn	0,2	U	0,03

Ежегодный прирост потребления перечисленных видов сырья соответственно составляет 4,1; 1,8; 6,4 и 4,6%, что в общем отражает тенденцию роста использования полезных ископаемых непрерывно развивающейся мировой промышленностью. По подсчетам Горного бюро США только промышленность Соединенных Штатов за тридцатилетие (с 1940 по 1970 г.) потребила больше минерального сырья, чем все человечество, начиная с античного периода и до второй мировой войны. Хозяйственная деятельность человека превратилась

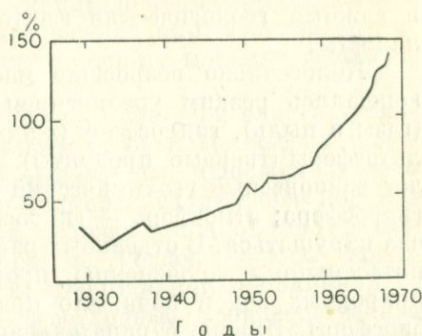


Рис. 2. Рост мирового промышленного производства (уровень 1963 г. принят за 100%) [336]

в важный геологический фактор, активно изменяющий поверхность нашей планеты.

Колоссально возросшие масштабы промышленного производства сопровождались резким увеличением количества отходов, засорявших атмосферу (газы и пыль), гидросферу (жидкости, растворимые газы и соли) и поверхность литосферы (твердые продукты). Установившийся в течение сотен миллионов лет равновесный геохимический взаимообмен между геосферами (литосфера — гидросфера; атмосфера — гидросфера; литосфера — атмосфера) постепенно начал нарушаться. В отдельных районах земного шара, подвергающихся особенно интенсивному загрязнению, происходят уже необратимые изменения состава природных вод и почв, что крайне отрицательно сказывается на состоянии биосферы. Именно отрицательная реакция биосферы, миллионами лет приспособившейся к природным условиям зоны соприкосновения трех неорганических геосфер, обратила внимание человечества на нежелательные изменения окружающей среды, которые в конечном итоге могут непосредственно угрожать не только дальнейшему развитию, но и самому существованию человеческого общества.

Буржуазные экономисты и социологи, подсчитав установившиеся темпы экспоненциального роста мирового промышленного производства и оценив соответствующие им масштабы загрязнения окружающей среды, пришли в ужас. По их расчетам человечеству, во-первых, в скором времени грозит сырьевой голод, поскольку запасы всех главнейших видов минерального сырья (даже при условии их пятикратного увеличения) будут выработаны полностью в период последующих от 30—50 (золото, ртуть, серебро, медь, цинк, природный газ, нефть) до 150—170 лет (каменный уголь, хром, кобальт, железо) [336]. Во-вторых, если вовремя не будут приняты кардинальные меры, то необратимые изменения окружающей среды в результате прогрессирующего загрязнения резко ухудшат условия жизни человека на поверхности нашей планеты.

В особенно тяжелом положении оказались капиталистические страны, стихийное развитие экономики которых повлекло за собой резкое ухудшение состояния окружающей среды. Оправдались пророческие слова К. Маркса, который более ста лет назад в письме к Ф. Энгельсу писал о том, что культура, если она развивается стихийно, а не направляется сознательно, оставляет после себя пустыню. Таким образом, проблема окружающей среды в настоящее время приобрела четкий социальный аспект.

Однако острота проблемы загрязнения окружающей среды вынудила правительства большинства капиталистических стран принять ряд мер по контролю за источниками загрязнения и ограничению контаминации атмосферы и пресных вод. Глобальное значение сохранения окружающей среды привлекло внимание ряда международных организаций, в конечном итоге реализовавшееся в создании в 1972 г. Программы ООН по окружающей среде (сокращенно ЮНЕП — United Nations Environmental Programme), в которой СССР принимает активное участие.

Главной трудностью сохранения окружающей среды в условиях капиталистической системы являются противоречия между тем, что выгодно обществу в целом, и сущностью капиталистического производства, направленного лишь

на выжимание прибыли. Значительные объемы капиталовложений в промышленность, необходимые для предотвращения загрязнения окружающей среды, не приносят прибыли и тем самым противоречат главному правилу финансирования капиталистического производства.

В Советском Союзе с первых дней возникновения Советской власти уделяется большое внимание сохранению природы нашей страны. Известные постановления ЦК КПСС и Совета Министров СССР, выпущенные в последние годы и направленные на охрану природы, являются примером творческого подхода к проблеме сохранения окружающей среды в условиях планомерно развивающегося социалистического народного хозяйства. Решая вопросы рационального размещения промышленности с учетом минимального ее влияния на состояние окружающей среды, разрабатывая безотходные производственные циклы, советские ученые и инженеры вносят ценный вклад в решение проблем, направленных на сохранение окружающей среды. В условиях социалистического общества экономические и технологические аспекты проблемы окружающей среды не входят в противоречие с социальным строем и могут решаться комплексно на благо народов стран социалистического содружества.

В настоящее время для ряда ядовитых, или вредных для человека, животных и растений веществ установлены *предельно допустимые концентрации* (ПДК) в окружающей среде (в воде и воздухе). Как правило, ПДК значительно превышают естественный уровень содержания этих веществ в природных объектах, который мы будем называть уже утвердившимся термином *геохимический фон*.

Существенные отклонения в содержании тех или иных химических элементов от геохимического фона называют *геохимической аномалией*. В зависимости от характера природных объектов целесообразно различать следующие главные типы геохимических аномалий: литохимические (в различных типах горных пород), почвенные (в почвах), гидрохимические (в природных водах), атмосферические (в воздухе), фитохимические (в растениях), зоохимические (в живых организмах). Два последних типа часто объединяют в группу биогеохимических аномалий.

Геохимические аномалии могут быть положительными, если содержание в них изучаемого элемента, или вещества, превышает геохимический фон. В случае существенного дефицита в природных объектах одного или нескольких химических элементов (соединений) по сравнению с геохимическим фоном образуются отрицательные геохимические аномалии.

По своему происхождению геохимические аномалии разделяются на *природные* и *антропогенные*. Возникновение последних прямо или косвенно связано с деятельностью человека.

Более узкое значение имеет термин *техногенная геохимическая аномалия*, используемый, для характеристики антропогенных аномалий, образование которых обусловлено влиянием промышленности и технических средств на изменение химического состава одной или нескольких геохимических систем окружающей среды.

В большинстве случаев как природные, так и антропогенные геохимические аномалии ядовитых или вредных для биосферы элементов и соединений по

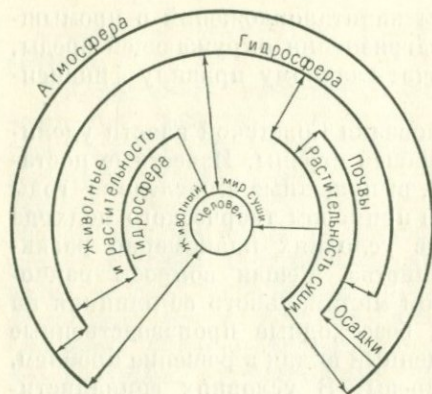


Рис. 3. Геохимические пути миграции химических элементов-загрязнителей в окружающей среде

уровню их концентрации находятся где-то между геохимическим фоном и ПДК. При этом для многих динамически развивающихся антропогенных геохимических аномалий характерен быстрый рост аномальных концентраций химических элементов во времени. Контроль развития подобных аномалий может осуществляться лишь при условии знания параметров геохимического фона, которые в данном случае являются сравнительными критериями оценки отклонения состава изучаемого объекта от нормы — геохимического фона.

Математическое описание геохимического фона для каждого химического элемента или соединения производится с помощью элементарных статистических операций. Для этого в зависимости от статистического закона

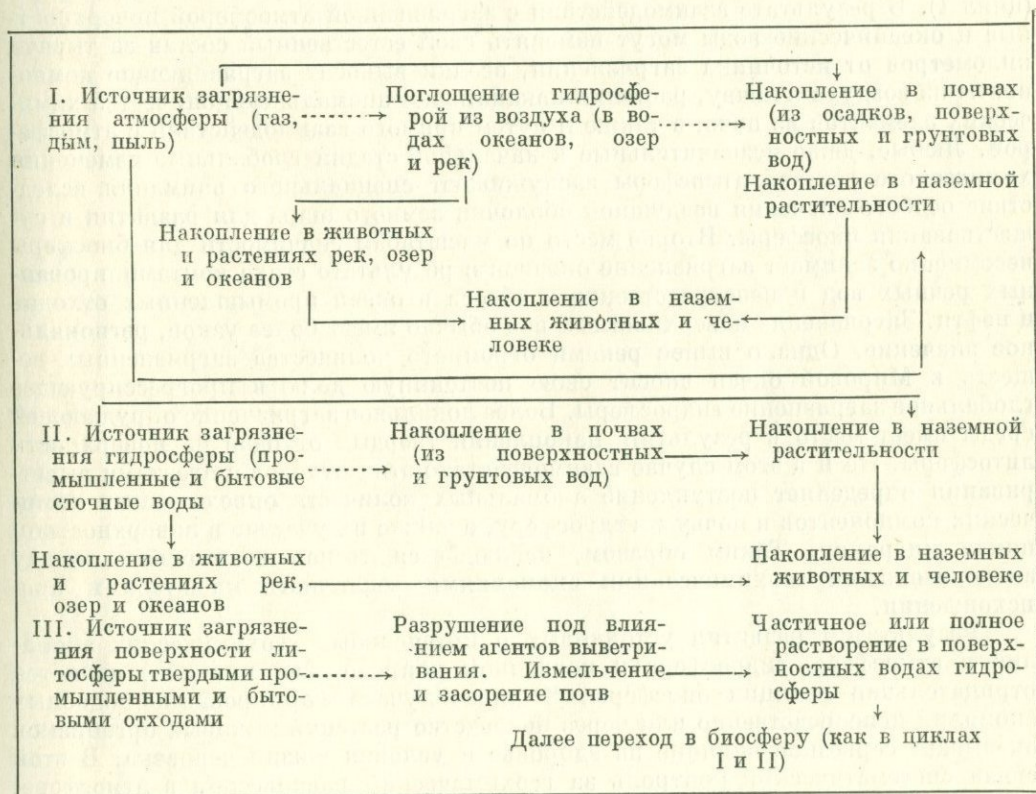
распределения вычисляются оценки параметров распределения содержаний элемента (при нормальном законе распределения) или их логарифмов (при логнормальном законе). Статистическими параметрами распределения, используемыми при геохимических расчетах, являются: среднее арифметическое содержание \bar{x} , выборочные дисперсия S^2 и стандартное отклонение содержаний S — при нормальном законе распределения, или среднее арифметическое логарифмов содержаний $\lg \bar{x}$, выборочные дисперсия S_{lg}^2 и стандартное отклонение логарифмов содержаний S_{lg} — при логнормальном законе. Порядок расчета этих оценок изложен в гл. V. Более детально применение методов математической статистики в геохимии приводится в специальных руководствах. Важным следствием нормального (и логнормального) закона распределения является возможность вычисления при помощи оценок параметров распределения максимального для данной статистической совокупности содержания элемента или соединения. В случае оценок параметров распределения, характеризующих геохимический фон, это максимальное значение содержания представляет собой наивысший уровень, который в очень редких случаях может быть достигнут в пределах геохимического фона естественным путем (*максимальное фоновое содержание*). Содержания, превышающие максимальное фоновое, не принадлежат к фоновой совокупности и должны быть признаны аномальными. Знание максимального фоновое содержания позволяет легко выявлять геохимические аномалии и оценивать их интенсивность. Методика определения максимального фоновое содержания изложена в гл. V.

Мерой интенсивности геохимической аномалии является коэффициент контаминации (загрязнения) K_3 , представляющий собой отношение содержания компонента, определенного в том или ином природном образовании c , к его максимальному фоновому содержанию a_{\max} , т. е. $K_3 = c/a_{\max}$.

Величина K_3 , меньшая или равная единице, характеризует отсутствие

загрязнения. Как будет показано в предлагаемой книге, масштабы и интенсивность антропогенных геохимических аномалий в атмосфере, гидросфере и биосфере во много раз превышают возможные масштабы геохимических аномалий, вызываемых любыми видами природных процессов, происходящих на поверхности земного шара. При этом живые организмы, представляющие (перемещения) атомов химических элементов, образующих аномалию (рис. 3). После гибели живых организмов цикл миграции возобновляется в обратном направлении. Только знание путей и закономерностей образования антропогенных геохимических аномалий в атмосфере, гидросфере и литосфере и особенностей их эволюции во времени и пространстве позволит вскрыть сложные связи, существующие между изменением химического состава окружающей среды и нежелательными экологическими изменениями в биосфере.

Ниже схематично перечислены главные циклы формирования антропогенных геохимических аномалий в различных геосферах земной коры:



Необходимо иметь в виду, что антропогенные геохимические аномалии развиваются во времени, будучи тесно связаны с развитием производительных сил и производственных отношений человеческого общества. Их масштабы растут, достигая крайне опасных для биосферы уровней при бесконтрольном загрязнении окружающей среды промышленными и бытовыми отходами. В то же время бережное отношение к природе, наиболее ярко проявляющееся в условиях социалистического общества, позволяет путем специальных мер технологического характера предотвращать появление новых антропогенных геохимических аномалий в окружающей среде, а также модернизировать ранее построенные производственные и бытовые комплексы с целью прекращения поступления в окружающую среду нежелательных для биосферы компонентов. В этих условиях с течением времени наблюдается постепенное снижение уровня геохимической аномалии, обычно завершающееся полным восстановлением природного геохимического и биологического равновесия.

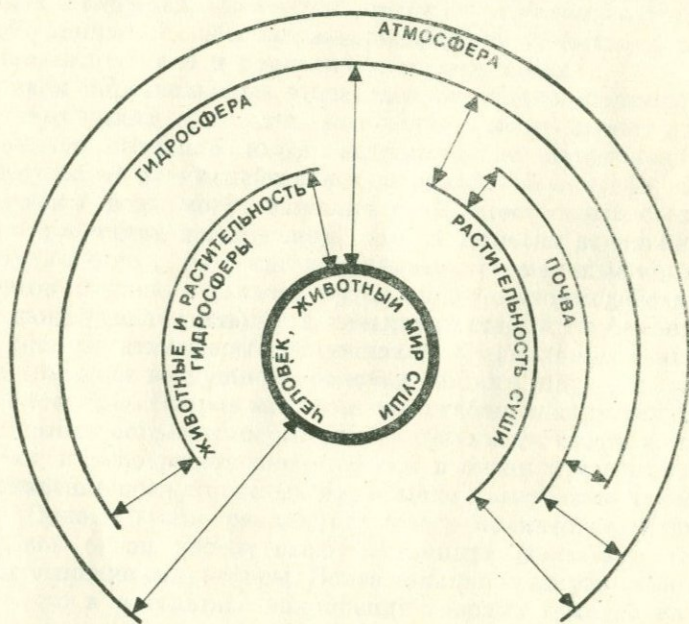
Рассматривая перечисленные выше главные циклы формирования антропогенных геохимических аномалий, необходимо иметь в виду, что наиболее общее, глобальное значение имеет антропогенное загрязнение атмосферы (цикл I). В результате взаимодействия с загрязненной атмосферой поверхностные и океанические воды могут изменять свой естественный состав за тысячи километров от источника загрязнения, осадки выносят загрязняющие компоненты из воздуха в почву, растения накапливают аномальные количества химических элементов из почв, а также и путем прямого взаимодействия с атмосферой. Любые, даже незначительные в начальной стадии глобальные изменения химического состава атмосферы заслуживают специального внимания вследствие особого значения воздушной оболочки земного шара для развития и существования биосферы. Второе место по масштабам значимости для биосферы несомненно занимает загрязнение океанов в результате стока контаминированных речных вод и непосредственного сброса в океан промышленных отходов и нефти. Загрязнение поверхностных вод обычно имеет более узкое, региональное значение. Однако вынос реками огромного количества загрязненных веществ в Мировой океан вносит свою постоянную долю в прогрессирующее глобальное загрязнение гидросферы. Более локальное загрязнение окружающей среды имеет место в результате накопления твердых отходов на поверхности литосферы. Но и в этом случае взаимодействие этих отходов с агентами выветривания определяет поступление аномальных количеств определенных химических компонентов в почву и гидросферу, а также их участие в поверхностном цикле миграции. Таким образом, наблюдается тесная взаимосвязь между антропогенными геохимическими аномалиями различного масштаба и происхождения.

Результатом развития устойчивых и интенсивных геохимических аномалий в атмосфере, гидросфере и почвенном покрове, как правило, является отрицательная реакция биосферы. В ряде случаев формирование подобных аномалий непосредственно или через посредство растений и живых организмов оказывает серьезное влияние на здоровье и условия жизни человека. В этой связи систематический контроль за геохимическим равновесием в атмосфере, гидросфере и на поверхности литосферы является необходимым условием

для предотвращения формирования геохимических аномалий, которые могут явиться угрозой для нормального развития биосферы.

Подобный контроль в настоящее время проводится или организуется в различных странах мира и является предметом специального внимания Программы ООН по окружающей среде. Специалисты, осуществляющие контроль за состоянием окружающей среды, в первую очередь должны быть вооружены информацией о природных геохимических закономерностях распространения химических элементов в различных образованиях поверхности земной коры, а также владеть геохимическими основами оценки особенностей миграции химических элементов в условиях атмосферы, гидросферы и соприкасающихся с этими геосферами участках твердой земной коры.

ЛИТОСФЕРА И ФАКТОРЫ
ГЕОХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ
НА ЕЕ ПОВЕРХНОСТИ



Литосфера — твердая внешняя оболочка Земли — на континентах и под океанами имеет резко различные мощность и состав. От нижележащей верхней мантии Земли она условно отделяется так называемой *поверхностью Мохоровичича (Мохо)*, в пределах которой происходит существенное изменение скорости распространения сейсмических волн. Это позволяет судить о заметном увеличении плотности вещества верхней мантии, располагающегося ниже поверхности Мохо, по сравнению с плотностью пород литосферы.

В связи с тем, что в настоящее время человечество даже с помощью сверхглубокого бурения не может непосредственно исследовать глубины Земли за пределами первых десяти километров, все суждения о строении, свойствах и составе глубоких зон Земли вообще и литосферы в частности составляются на основе всесторонней интерпретации геофизических, главным образом сейсмических, данных. Так, например, исходя из сейсмических данных в континентальной литосфере на глубине 8—15 км (в среднем около 10 км) выделена *поверхность Конрада*, условно разделяющая более глубокий *базальтовый* и поверхностный *гранитный* слои континентальной литосферы. Выше поверхности Конрада располагаются магматические и метаморфические породы, в которых скорость распространения продольных сейсмических волн колеблется в пределах 5,5—6,5 км/с, ниже — более плотные породы со скоростью распространения продольных сейсмических волн от 6,5 до 7,5 км/с. Принятые в геологической литературе названия слоев литосферы базальтовый и гранитный являются условными, так как состав этих слоев не отвечает составу базальтов или гранитов. Средняя мощность гранитного слоя, контактирующего с гидросферой и атмосферой, в среднем составляет несколько более 10 км. В результате механического и химического взаимодействия гранитного слоя литосферы с водной и газообразной оболочками земной коры образовался третий слой литосферы — осадочный, состоящий из осадочных пород различного

Таблица 1

Основные характеристики оболочек и слоев земной коры

Оболочки и слои	Средняя мощность, км	Объем, 10^{21} см ³	Средняя плотность, г/см ³	Масса, 10^{21} г
Атмосфера	—	—	—	5,0
Гидросфера:				
океан	3,80	1320	1,03	1350
поровые воды осадков	—	320	1,03	330
пресные воды озер и рек	—	0,126	1,00	0,126
лед и снег	—	29,2	0,917	26,8
Осадочный слой *	1,80	800,0	2,5	2000
Литосфера (в целом) *	20,0	10200	2,8	28560

* По А. Б. Ронову и А. А. Ярошевскому [247].

Таблица 2

Соотношения горных пород на поверхности континентов земного шара

Слой	Порода	Относительная распространённость, %
Гранитный	<i>Магматические</i>	
	Граниты	34,0
	Гранодиориты	11,5
	Кварцевые диориты	1,5
	Диориты	0,9
	Габбро	4,8
	Перидотиты и дуниты	0,2
	Сиениты и нефелиновые сиениты	0,5
	<i>Метаморфические</i>	
	Гнейсы и кристаллические сланцы	39,1
Кварциты и песчаники	3,3	
Мраморы	0,4	
Амфиболиты	0,8	
Осадочный	<i>Осадочные</i>	
	Глины и глинистые сланцы	42,7
	Пески и песчаники	20,4
	Карбонатные породы	16,7
	Эвапориты	0,6
	<i>Излившиеся вулканические</i>	
	Базальты	7,2
	Андезиты	8,1
Кислые лавы (риолиты, дациты)	4,3	
Щелочные (трахиты, фонолиты)	0,1	

рода. Под океанами гранитный слой отсутствует, и литосфера представлена одним базальтовым слоем, имеющим среднюю мощность порядка 5 км. Основные характеристики оболочек и слоев земной коры приведены в табл. 1.

В процессе жизни и хозяйственной деятельности человечество соприкасается только с осадочным и гранитным слоями литосферы. Однако вулканическая деятельность на поверхности нашей планеты, землетрясения, вековые колебания уровня суши и океана, так или иначе влияющие на судьбу человеческого общества, связаны с процессами, протекающими в более глубоких зонах земного шара, которые подстилают земную кору.

Оболочка земного шара, располагающаяся под литосферой, носит название *мантии*. В целом она составляет 67,8% массы Земли. Наибольшее значение для

Таблица 3

Распределение породообразующих минералов в магматических породах, вес. %

Минералы		Состав	Породы					
			гранит	гранодиорит	диорит	габбро	перидотит	дунит
Светлоцветные	Кварц	SiO_2	27	21	2	—	—	—
	Калиевый полевой шпат (микроклин, ортоклаз)	$(\text{K}, \text{Na}) \text{Si}_3\text{O}_8$	40	15	1	—	—	—
	Кальциево-натриевый полевой шпат (плагноклаз):							
	кислый средний основной	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	15 —	46 —	— 61	— —	— —	— —
Темноцветные	Биотит	Сложный алюмосиликат К, Mg, Fe, содержащий воду	12	3	2	—	—	—
	Амфибол	Сложный алюмосиликат Ca, Mg и Fe	6	13	17	—	—	—
	Пироксен	То же	—	—	17	57	40	—
	Оливин	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	—	—	—	64* 0 18*	60	100

* Оливиновое габбро.

эволюции земной коры и происходящих в ней тектонических процессов имеет верхняя мантия, продолжающаяся от границы Мохо до глубины порядка 1000 км. В верхней мантии на глубине 60—200 км располагается так называемый слой пониженных скоростей (сейсмических волн), который, по мнению геофизиков и петрологов, находится в частично расплавленном, вязком состоянии (см. рис. 1). Со свойствами этого слоя связывают перемещение (дрейф) континентов по поверхности земного шара, раздвигание дна океанов, процессы горообразования, поступление магматических расплавов в земную кору и т. д. Представителями вещества самых верхних участков мантии в земной коре считают так называемые ультраосновные породы — перидотиты и дуниты. Эти породы в незначительном количестве (0,3% массы литосферы) встречаются в пределах гранитного слоя на континентах, а также обнажаются в некоторых участках срединно-океанических хребтов.

Говоря о составе литосферы, следует четко различать континенты с прилегающими участками материкового склона — континентальную кору земного

Таблица 4

Продукты гипергенного разрушения
главных породообразующих минералов

Минералы пород гранитной оболочки	Продукты гипергенного изменения
Кварц	Подвержен лишь физическому изменению
Полевой шпат	Глинистые минералы: каолинит, галлуазит, аллофан, монтмориллонит, иллит
Биотит	Хлорит, окислы железа
Амфибол	Тальк
Пироксен	»
Оливин	Серпентин
Магнетит	Лимонит
Ильменит	Лейкоксен + лимонит

шара (79% массы литосферы) и океаническую кору, слагающую дно океанов (21% массы литосферы).

В табл. 2 приведены соотношения различных типов горных пород на поверхности земной коры. Эти соотношения обычно используются для вычисления среднего состава осадочного и гранитного слоев, хотя в случае гранитного слоя приходится делать допущение, что количественные соотношения пород не изменяются с глубиной.

Химический состав горных пород определяется составом слагающих их главных минералов, называемых *породообразующими*. Второстепенные минералы горных пород лишь незначительно влияют на их химический состав, хотя в отдельных случаях определяют распределение некоторых элементов

примесей, которые мы в дальнейшем будем называть *микроразделами*. Касаясь в общих чертах свойств и особенностей химического состава породообразующих минералов горных пород, следует отметить, что они делятся на две главные группы — светло- и темноцветные минералы. Все породообразующие минералы представляют собой соединения кремния, кислорода и двух или более металлических катионов, т. е. силикаты. Лишь кварц — широко распространенный минерал пород гранитной оболочки — является простым окислом кремния. Представление о количественном распределении породообразующих минералов в различных типах магматических горных пород дает табл. 3.

Широким распространением в магматических горных породах пользуются также такие второстепенные минералы, как окисел железа — магнетит Fe_3O_4 и сложный окисел железа и титана — ильменит $FeTiO_3$.

Если мы попытаемся хотя бы приблизительно оценить распространенность (в %) породообразующих минералов в гранитной оболочке литосферы, то получим цифры, свидетельствующие об абсолютном преобладании полевых шпатов, главным образом плагиоклазов.

Кварц	22,9	Пироксен	3,5
Полевой шпат:		Оливин	0,1
калийный (микроклин, ортоклаз)	21,6	Карбонат	0,5
кальций-натриевый (плагиоклаз)	32,6	Магнетит	1,3
слюды (преимущественно биотит)	5,5	Ильменит	0,6
Амфибол	9,8	Прочие	1,6

Минералы, слагающие породы гранитной оболочки, вступая на поверхности земной коры в химические реакции с растворами гидросферы и с кисло-

Таблица 5

Средний химический состав глубинных (интрузивных) магматических пород литосферы, вес. %

Окислы	Кислые		Средние		Щелочные		Основные	Ультраосновные	
	гранит	гранодиорит	кварцевый диорит и тоналит	диорит	сие-нит	нефелиновый сие-нит	габбро	перидотит *	дунит *
SiO ₂	72,60	65,30	61,25	56,20	60,40	55,00	48,80	42,90	40,10
Al ₂ O ₃	13,90	16,34	16,35	16,70	17,70	21,30	17,30	4,55	1,31
Fe ₂ O ₃	1,02	1,58	2,16	2,37	2,11	2,80	3,20	2,50	4,29
FeO	1,45	2,82	4,30	5,40	3,10	1,94	7,30	8,88	7,55
MgO	0,55	1,83	2,60	4,35	1,40	0,60	7,00	34,20	43,44
MnO	0,05	0,09	0,12	0,15	0,10	0,16	0,14	0,14	0,15
CaO	1,55	3,35	5,47	7,05	3,06	2,10	10,60	4,80	0,80
Na ₂ O	3,60	3,74	3,48	3,38	5,20	8,30	2,40	0,25	0,08
K ₂ O	4,20	3,05	1,95	1,70	5,10	5,45	0,90	0,06	0,02
TiO ₂	0,29	0,64	0,76	1,00	0,69	0,50	1,13	0,58	0,06
H ₂ O	0,50	0,80	1,10	1,10	0,69	1,10	0,80	0,50	0,50
P ₂ O ₅	0,14	0,26	0,26	0,40	0,25	0,15	0,30	0,14	0,10
Прочие	0,15	0,20	0,20	0,20	0,20	0,60	0,13	0,50	0,50

* Пересчет на свежую породу с 0,5 Н₂O.

Таблица 6

Средний химический состав излившихся вулканических пород, вес. %

Окислы	Кислые		Средние	Основные		Щелочные
	риолит, лапарит, обсидиан	дацит	андезит	базальт континентальный	базальт океанического дна	трахит
SiO ₂	73,30	65,50	59,00	49,20	49,21	61,80
Al ₂ O ₃	13,50	16,15	17,00	16,20	15,81	17,60
Fe ₂ O ₃	1,40	1,85	2,40	3,30	2,21	2,65
FeO	0,82	2,64	4,20	8,20	7,19	1,88
MgO	0,40	1,85	3,16	6,50	8,53	0,92
MnO	0,05	0,11	0,15	0,18	0,16	0,13
CaO	1,00	3,60	6,10	9,82	11,14	2,40
Na ₂ O	3,50	3,53	3,60	2,60	2,71	5,40
K ₂ O	4,40	2,60	2,10	0,95	0,26	5,10
TiO ₂	0,22	0,57	0,84	1,65	1,39	0,67
H ₂ O	1,10	1,20	1,00	1,00	—	1,00
P ₂ O ₅	0,11	0,20	0,30	0,25	0,15	0,25
Прочие	0,15	0,20	0,15	0,15	—	0,20

Таблица 7

Средний химический состав
метаморфических пород, вес. %

Оксиды	Кристаллический сланец	Парагнейс	Амфиболит
SiO ₂	62,90	65,50	48,80
Al ₂ O ₃	16,70	15,80	15,65
Fe ₂ O ₃	2,30	2,10	3,62
FeO	4,10	3,12	8,04
MgO	2,84	2,10	7,15
MnO	0,12	0,09	0,16
CaO	2,42	3,44	10,00
Na ₂ O	1,96	3,20	2,50
K ₂ O	3,20	2,87	0,85
TiO ₂	0,60	0,58	1,37
H ₂ O	2,30	0,80	1,57
P ₂ O ₅	0,16	0,20	0,16
Прочие	0,40	0,20	0,20

родом воздуха, образуют серии гипергенных * минералов, сочетание которых определяет характер образующихся пород осадочного слоя литосферы. Большую роль при этом играют также факторы физического выветривания, от которых зависят особенности перемещения, дезинтеграции и сортировки измененных первичных пород по крупности обломков.

В табл. 4 приведена общая схема продуктов гипергенного изменения главных породообразующих минералов гранитной оболочки литосферы.

В процессах гипергенного изменения горных пород гранитного слоя ряд химических элементов, содержащихся в минералах этих пород, полностью или частично выносятся водными растворами зоны гипергенеза и, таким образом,

попадает в гидросферу, задерживается в почвах и в дальнейшем может усваиваться растениями, животными и человеком.

Химический состав главных типов горных пород гранитной оболочки приведен в табл. 5—7 [23].

Средний химический состав гранитного слоя литосферы был вычислен исходя из статистически обоснованных данных о среднем составе слагающих ее пород и их количественных соотношениях на поверхности земной коры. Ниже приводится средний химический состав гранитного слоя литосферы (в вес. %):

O	48,0	SiO ₂	65,9
Si	30,8	Al ₂ O ₃	15,2
Al	8,0	Fe ₂ O ₃	2,0
Fe	3,5	FeO	2,7
Mg	1,2	MgO	2,0
Mn	0,1	MnO	0,1
Ca	2,5	CaO	3,5
Na	2,2	Na ₂ O	3,0
K	2,7	K ₂ O	3,2
Ti	0,3	TiO ₂	0,5
H	0,1	H ₂ O	1,0
P	0,1	P ₂ O ₅	0,2
Прочие	0,5	Прочие	0,6

* Гипергенез — комплекс физических и химических изменений горных пород на поверхности земной коры в результате воздействия различных агентов выветривания.

Таблица 8

Средний химический состав осадочных пород литосферы, вес. %

Элемент	Глинистые сланцы		Глины		Пески и песчаники		Известняки	
	\bar{x} *	V**	\bar{x}	V	\bar{x}	V	\bar{x}	V
O	49,0	—	49,5	—	51,5	—	49,2	—
Si	27,50	0,08	25,45	0,06	34,70	0,09	3,40	0,70
Al	8,65	0,28	9,49	0,10	2,86	0,34	0,96	0,70
Fe ³⁺	2,42	0,39	3,22	0,23	1,64	0,25	0,28	0,45
Fe ²⁺	2,38		1,60		1,17		0,58	
Mg	1,50	0,26	1,50	0,39	0,73	0,55	0,95	0,39
Mn	0,08	0,50	0,05	0,40	0,04	0,45	0,04	0,64
Ca	2,00	0,48	2,22	0,56	2,68	0,87	32,50	0,12
Na	0,98	0,52	0,84	0,44	0,92	0,59	0,25	0,72
K	2,70	0,23	2,33	0,22	1,32	0,32	0,28	0,70
Ti	0,38	0,32	0,47	0,28	0,30	0,45	0,12	0,42
Hg	0,39	Не опр.	0,51	Не опр.	0,25	Не опр.	0,09	Не опр.
P	0,07	»	0,07	»	0,04	»	0,05	»
C _{орг} , S, Cl	1,00	»	1,50	»	0,60	»	—	—
C (за счет CO ₂)	0,71	»	1,02	»	0,85	»	11,00	Не опр.
Прочие	0,24	—	0,23	—	0,40	—	0,30	—

* \bar{x} — среднеарифметическое.
** V — коэффициент вариации.

Обращает на себя внимание сходство химического состава гранитного слоя литосферы со средним составом гранодиоритов и гнейсов. Таким образом, этот слой правильнее именовать *гранодиоритовым*.

Основным отличием осадочного слоя литосферы от ее гранитного слоя является характерное для определенных типов осадочных пород осадочного слоя в целом накопление CO₂ (табл. 8), а также присутствие в поровых и трещинных пространствах осадочных пород поровой воды. Средняя пористость глинистых сланцев составляет 35%, песчаников 19,8%, карбонатных пород 6,3%. Соответственно средняя пористость осадочного чехла континентов оценивается в 22,5%. Подсчитано, что масса поровых вод составляет около 23% массы Мирового океана. Их химический состав, судя по данным многочисленных измерений удельного сопротивления, близок к составу морской воды (табл. 9).

Двенадцать главных элементов гранитного слоя литосферы составляют 99,5% его массы. Оставшиеся 0,5% массы слоя приходятся на остальные химические элементы таблицы Менделеева. О распределении химических элементов в литосфере по группам содержаний дает представление табл. 10. Как видно из этой таблицы, максимальное число (39) химических элементов в литосфере имеют средние содержания от 0,0001 до 0,01%. В их число попадают и все металлы, используемые в хозяйственной деятельности человеком, кроме железа, алюминия, магния и марганца.

Таблица 9

Средний химический состав осадочной оболочки континентов без учета эффузивов

Элемент	Содержание, вес. %	Коэффициент вариации V	Окислы	Содержание, вес. %
O	49,5	—		
Si	23,6	0,21	SiO ₂	50,5
Al	5,40	0,32	Al ₂ O ₃	10,3
Fe	3,44	0,32	Fe ₂ O ₃	3,0
			FeO	1,7
Mg	1,94	0,44	MgO	3,1
Mn	0,06	0,48	MnO	0,1
Ca	8,78	0,59	CaO	12,3
Na	1,08	0,55	Na ₂ O	1,4
K	1,73	0,42	K ₂ O	2,1
Ti	0,34	0,34	TiO ₂	0,6
Hg	0,32 *	Не опр.	H ₂ O	2,9 *
P	0,06	»	P ₂ O ₅	0,1
C (за счет CO ₂)	3,00	»	CO ₂	11,1
Прочие (C _{орг} , S, Cl)	0,75	»	Прочие	0,8

* Без учета поровой воды.

Таблица 10

Распределение химических элементов в континентальной литосфере по декадам В. И. Вернадского

Декада	Среднее содержание, вес. %	Логарифмы содержаний	Число элементов	Элемент
I	>10 (20—50)	1, ...	2	O, Si
II	10 ⁰ —10 ¹	0, ...	6	Al, Fe, Ca, Mg, Na, K
III	10 ⁻¹ —10 ⁰	1̄, ...	4	Ti, P, H, C
IV	10 ⁻² —10 ⁻¹	2̄, ...	9	Mn, S, F, Ba, Sr, V, Cr, Zr, Cl
V	10 ⁻³ —10 ⁻²	3̄, ...	14	Ni, Rb, Zn, Cu, Co, Ce, Y, La, Nd, Sc, N, Li, Ga, Nb
VI	10 ⁻⁴ —10 ⁻³	4̄, ...	25	Pb, B, Th, Sm, Gd, Pr, Dy, Er, Yb, Hf, Br, Cs, Sn, As, Be, Ar, U, Ge, Mo, Ho, He, Eu, Tl, W, Ta
VII	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁴	5̄, ...	8	Lu, Tl, I, In, Tm, Sb, Gd, Se
VIII	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁵	6̄, ...	5	Ag, Hg, Bi, Ne, Pt
IX	10 ⁻⁷ —10 ⁻⁶	7̄, ...	4	Pd, Te, Au, Os
X	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁷	8̄, ...	3	Re, Ir, Kr
XI	10 ⁻⁹ —10 ⁻⁸	9̄, ...	1	Xe
XII	10 ⁻¹⁰ —10 ⁻⁹	10̄, ...	1	Ra

В дальнейшем мы будем условно называть *главными* химические элементы, присутствующие в природных образованиях в количестве 1% и выше, *второстепенными* — присутствующие в десятых долях процента, и *микроэлементами* — все прочие химические элементы, распространенность которых не достигает 0,1%. В табл. 11 приведены средние содержания (или, точнее, оценки среднего арифметического их содержаний) химических элементов в гранитном слое литосферы и различных типах горных пород (по состоянию на 1/1 1973 г.). По мере поступления нового фактического материала средние содержания отдельных микроэлементов периодически уточняются. Это в основном элементы (золото, ртуть, тантал и др.), определение микроколичеств которых стало возможно лишь сравнительно недавно.

Геохимическая классификация элементов земной коры приведена в табл. 12. Как показано в этой таблице, наибольшее число химических элементов литосферы, имеющих четко выраженное химическое сродство к кислороду, образует обширную группу *оксифильных* элементов. Эта группа практически включает все главные элементы литосферы, являясь, таким образом, основой вещества земной коры (подгруппа литофильных элементов). Небольшое число оксифилов, имеющих тенденцию накапливаться вместе с железом, выделяются в подгруппу сидерофильных элементов. Группа сульфобильных элементов объединяет химические элементы литосферы, имеющие повышенное химическое сродство к сере.

В горных породах эти элементы присутствуют обычно в виде сульфидов, имея тенденцию накапливаться вместе с серой в сульфидных месторождениях. Отдельную группу составляют *благородные* металлы, включающие платиноиды и золото, которые в природе встречаются преимущественно в самородном виде. Микроэлементы первых трех групп делятся на *минералогенные* и *рассеянные*. Минералогенные элементы (например, тантал, бериллий, селен, теллур и др.) даже в случае ничтожного среднего содержания их в литосфере образуют большое число собственных минералов. Последнее, впрочем, не исключает того, что большая часть атомов минералогенных микроэлементов в земной коре находится в рассеянном состоянии, присутствуя в виде примесей в кристаллических структурах других минералов.

Рассеянные элементы, наоборот, или совсем не образуют собственных минералов, присутствуя в структурах минералов других элементов в виде изоморфной примеси, или же образуют лишь единичные минералы, встречающиеся в природе чрезвычайно редко. Главной причиной рассеянного состояния микроэлементов является сходство размеров и химических свойств их атомов и ионов с каким-либо из широко распространенных элементов. В результате ионы микроэлементов получают возможность замещать соответствующие элементы, пользующиеся значительно более широким распространением, что приводит к их рассеянию в кристаллических структурах минералов этих элементов. Наиболее типичными парами такого рода являются алюминий — галлий, калий — рубидий, кремний — германий, цирконий — гафний. Некоторые рассеянные элементы благодаря особенностям строения их атомов имеют двойственную природу и могут рассеиваться как в кислородных соединениях, так и в сульфидах. К их числу относятся галлий, германий и таллий.

Оценки средних содержаний (кларки) химических элементов

Атомный номер	Элемент	Гранитная оболочка	Граниты	Гранодиориты	Средние породы
1	Водород	0,10	0,06	0,09	0,11
2	Гелий				$6 \cdot 10^{-5}$ см ³ на
3	Литий	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
4	Бериллий	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
5	Бор	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
6	Углерод	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
7	Азот	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
8	Кислород	48,1	48,7	48,0	47,0
9	Фтор	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
10	Неон				$7,7 \cdot 10^{-8}$ см ³
11	Натрий	2,2	2,66	2,78	2,60
12	Магний	1,2	0,33	1,10	2,20
13	Алюминий	8,0	7,40	8,60	8,90
14	Кремний	30,9	34,0	30,5	27,5
15	Фосфор	0,08	0,06	0,11	0,11
16	Сера	0,04	0,04	0,04	0,04
17	Хлор	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
18	Аргон				$2,2 \cdot 10^{-5}$ см ³
19	Калий	2,70	3,50	2,52	1,50
20	Кальций	2,5	1,12	2,40	4,60
21	Скандий	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
22	Титан	0,33	0,17	0,38	0,60
23	Ванадий	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-3}$
24	Хром	$0,34 \cdot 10^{-2}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$	$0,22 \cdot 10^{-2}$	$0,55 \cdot 10^{-2}$
25	Марганец	0,07	0,04	0,07	0,12
26	Железо	3,6	1,83	3,30	5,50
27	Кобальт	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
28	Никель	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$0,45 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
29	Медь	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
30	Цинк	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
31	Галлий	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
32	Германий	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
33	Мышьяк	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
34	Селен	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
35	Бром	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
36	Криптон				$4,4 \cdot 10^{-9}$ см ³
37	Рубидий	$18 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$
38	Стронций	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
39	Иттрий	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
40	Цирконий	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
41	Ниобий	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
42	Молибден	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Таблица 11

тов в литосфере и слагающих ее породах, вес. %

Основные породы	Ультрабазиты	Сланцы	Осадочные породы (песчаники)	Карбонатные породы
0,12	—	0,40	0,25	0,09
1 г породы				
1,5·10 ⁻³ 0,4·10 ⁻⁴ 0,5·10 ⁻³ 2,0·10 ⁻² 3,5·10 ⁻³ 44,5 4,0·10 ⁻²	0,2·10 ⁻³ 0,2·10 ⁻⁴ 0,3·10 ⁻³ 1,0·10 ⁻² 1,0·10 ⁻³ 43,7 1,0·10 ⁻²	6,6·10 ⁻³ 3,0·10 ⁻⁴ 10·10 ⁻³ 1,2 54,5·10 ⁻³ 49,0 7,4·10 ⁻²	1,5·10 ⁻³ 0,н·10 ⁻⁴ 3,5·10 ⁻³ 1,3 13,5·10 ⁻³ 51,5 2,7·10 ⁻²	0,5·10 ⁻³ 0,н·10 ⁻⁴ 2,0·10 ⁻³ 11,0 0,7·10 ⁻³ 49,2 3,3·10 ⁻²
на 1 г породы				
1,90 4,50 8,50 23,0 0,15 0,03 0,6·10 ⁻²	0,18 20,50 2,40 20,0 0,05 0,01 0,5·10 ⁻²	0,98 1,50 8,65 27,5 0,07 0,24 1,8·10 ⁻³	0,92 0,73 2,90 34,7 0,04 0,02 0,1·10 ⁻²	0,25 4,60 0,96 3,4 0,05 0,12 1,5·10 ⁻²
на 1 г породы				
0,70 7,30 3,0·10 ⁻³ 0,80 25·10 ⁻³ 1,7·10 ⁻² 0,12 8,40 48·10 ⁻⁴ 13·10 ⁻³ 8,7·10 ⁻³ 10,5·10 ⁻³ 1,7·10 ⁻³ 1,3·10 ⁻⁴ 2,0·10 ⁻⁴ 1,3·10 ⁻⁵ 3,6·10 ⁻⁴	0,05 3,40 1,5·10 ⁻³ 0,35 4,0·10 ⁻³ 16,0·10 ⁻² 0,10 8,70 150·10 ⁻⁴ 200·10 ⁻³ 1,0·10 ⁻³ 5,0·10 ⁻³ 0,15·10 ⁻³ 1,5·10 ⁻⁴ 1,0·10 ⁻⁴ 0,5·10 ⁻⁵ 1,0·10 ⁻⁴	2,70 2,00 1,3·10 ⁻³ 0,38 13·10 ⁻³ 0,9·10 ⁻² 0,08 4,80 19·10 ⁻⁴ 6,8·10 ⁻³ 4,5·10 ⁻³ 9,5·10 ⁻³ 1,9·10 ⁻³ 1,6·10 ⁻⁴ 13,0·10 ⁻⁴ 5,0·10 ⁻⁵ 4,0·10 ⁻⁴	1,32 2,68 0,1·10 ⁻³ 0,30 2,0·10 ⁻³ 0,35·10 ⁻² 0,04 2,80 0,3·10 ⁻⁴ 0,2·10 ⁻³ 0,1·10 ⁻³ 1,6·10 ⁻³ 1,2·10 ⁻³ 0,8·10 ⁻⁴ 1,0·10 ⁻⁴ 0,5·10 ⁻⁵ 1,0·10 ⁻⁴	0,28 32,5 0,1·10 ⁻³ 0,12 2,0·10 ⁻³ 0,11·10 ⁻² 0,04 0,86 0,1·10 ⁻⁴ 0,2·10 ⁻³ 0,4·10 ⁻³ 2,0·10 ⁻³ 0,4·10 ⁻³ 0,2·10 ⁻⁴ 1,7·10 ⁻⁴ 0,8·10 ⁻⁵ 6,2·10 ⁻⁴
на 1 г породы				
5,0·10 ⁻³ 4,7·10 ⁻² 2,1·10 ⁻³ 1,1·10 ⁻² 1,9·10 ⁻³ 1,5·10 ⁻⁴	0,5·10 ⁻⁴ 0,1·10 ⁻³ н·10 ⁻⁵ 0,45·10 ⁻² 1,6·10 ⁻³ 0,3·10 ⁻⁴	14·10 ⁻³ 3,0·10 ⁻² 2,6·10 ⁻³ 1,6·10 ⁻² 1,7·10 ⁻³ 2,6·10 ⁻⁴	6,0·10 ⁻³ 0,2·10 ⁻² 4,0·10 ⁻³ 2,2·10 ⁻² н·10 ⁻⁵ 0,2·10 ⁻⁴	0,3·10 ⁻³ 6,1·10 ⁻² 3,0·10 ⁻³ 0,2·10 ⁻² 0,3·10 ⁻⁴ 0,4·10 ⁻⁴

Атомный номер	Элемент	Гранитная оболочка	Граниты	Гранодиориты	Средние породы
43	Технеций	—	—	—	—
44	Рутений	—	—	—	—
45	Родий	—	—	—	—
46	Палладий	$n \cdot 10^{-8}$	$n \cdot 10^{-8}$	$n \cdot 10^{-8}$	$n \cdot 10^{-7}$
47	Серебро	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
48	Кадмий	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
49	Индий	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
50	Олово	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
51	Сурьма	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
52	Теллур	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
53	Иод	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
54	Ксенон	$3,4 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3$			
55	Цезий	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
56	Барий	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
57	Лантан	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
58	Церий	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
59	Празеодим	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
60	Неодим	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
61	Прометий	—	—	—	—
62	Самарий	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$10,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
63	Европий	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
64	Гадолиний	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$10,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
65	Тербий	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
66	Диспрозий	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
67	Гольмий	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
68	Эрбий	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
69	Тулий	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$
70	Иттербий	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
71	Лютеций	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
72	Гафний	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
73	Тантал	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
74	Вольфрам	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
75	Рений	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$6,7 \cdot 10^{-8}$	—	—
76	Осмий	—	Нет данных	—	—
77	Иридий	—	$1,0 \cdot 10^{-8}$	—	—
78	Платина	—	Нет данных	—	—
79	Золото	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$0,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
80	Ртуть	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
81	Таллий	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
82	Свинец	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
83	Висмут	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$
84	Полоний	—	—	—	—
85	Астат	—	—	—	—
86	Радон	—	—	—	Нет данных
87	Франций	—	—	—	—
88	Радий	—	—	—	Нет данных
89	Актиний	—	—	—	Нет данных
90	Торий	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$
91	Протактиний	—	—	—	—
92	Уран	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$

Продолжение табл. 11

Основные породы	Ультрабазиты	Сланцы	Осадочные породы (песчаники)	Карбонатные породы
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
2,0·10 ⁻⁷	5,0·10 ⁻⁷	—	Нет данных	—
11·10 ⁻⁶	6,0·10 ⁻⁶	7,0·10 ⁻⁶	n·10 ⁻⁶	n·10 ⁻⁶
1,3·10 ⁻⁵	0,n·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁵	0,n·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁵
2,2·10 ⁻⁵	0,1·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁵	0,n·10 ⁻⁵	0,n·10 ⁻⁵
1,5·10 ⁻⁴	0,5·10 ⁻⁴	6,0·10 ⁻⁴	0,n·10 ⁻⁴	0,n·10 ⁻⁴
2,0·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁵	15·10 ⁻⁵	0,n·10 ⁻⁵	2,0·10 ⁻⁵
1,0·10 ⁻⁷	0,n·10 ⁻⁷	10·10 ⁻⁷	Нет данных	—
5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	2,2·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴
на 1 г породы				
1,1·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	n·10 ⁻⁵
3·10 ⁻²	0,4·10 ⁻⁴	5,8·10 ⁻²	n·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³
1,5·10 ⁻³	n·10 ⁻⁵	9,2·10 ⁻³	3,0·10 ⁻³	n·10 ⁻⁴
4,8·10 ⁻³	n·10 ⁻⁵	5,9·10 ⁻³	9,2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
4,6·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	5,6·10 ⁻⁴	8,8·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁴
2,0·10 ⁻³	n·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻³	3,7·10 ⁻³	4,7·10 ⁻³
—	—	—	—	—
5,3·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	6,4·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	1,3·10 ⁻⁴
0,8·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁴	0,2·10 ⁻⁴
5,3·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	6,4·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	1,3·10 ⁻⁴
0,8·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁴	0,2·10 ⁻⁴
3,8·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	4,6·10 ⁻⁴	7,2·10 ⁻⁴	0,9·10 ⁻⁴
1,1·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	0,3·10 ⁻⁴
2,1·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁴	0,5·10 ⁻⁴
0,2·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁶	0,2·10 ⁻⁴	0,3·10 ⁻⁴	0,4·10 ⁻⁵
1,1·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	2,6·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁴	0,5·10 ⁻⁴
0,6·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁵	0,7·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴	0,2·10 ⁻⁴
2,2·10 ⁻⁴	0,5·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻⁴	0,3·10 ⁻⁴
0,5·10 ⁻⁴	0,2·10 ⁻⁵	0,8·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁶	n·10 ⁻⁶
0,7·10 ⁻⁴	0,1·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁴	0,6·10 ⁻⁴
7,1·10 ⁻³	—	Нет данных	—	—
2,2·10 ⁻⁸	—	—	—	—
1,0·10 ⁻⁵	2,0·10 ⁻⁵	—	—	—
3,6·10 ⁻⁷	6,0·10 ⁻⁷	n·10 ⁻⁷	n·10 ⁻⁷	n·10 ⁻⁷
0,7·10 ⁻⁶	0,4·10 ⁻⁶	4,0·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁶	4,0·10 ⁻⁶
0,2·10 ⁻⁴	0,6·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	0,8·10 ⁻⁴	n·10 ⁻⁶
0,6·10 ⁻³	0,1·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	0,7·10 ⁻³	0,9·10 ⁻³
0,7·10 ⁻⁶	0,1·10 ⁻⁶	—	Нет данных	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
4,0·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁷	1,7·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁴
—	—	—	—	—
1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁷	3,7·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻⁵	2,2·10 ⁻⁴

Таблица 12

Геохимическая классификация элементов земной коры

Группы элементов	Главные ($\bar{x} > 1\%$)	Второстепенные ($\bar{x} = 0,1-1\%$)	Микроэлементы ($\bar{x} < 0,1\%$)	
			минералогенные	рассеянные
I. Оксифильные: литофильные	O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K	Mn, Ti, P, (C)	Li, Be, B, F, Sr, Ba, Y и элементы группы редких земель Zr, Nb, Ta, Sn, Cs, W, Th, U	Ga, Ge, Rb, Hf, Sc, Tl, Ra
сидерофиль- ные	Fe	—	V, Cr, Co, Ni	—
II. Сульфофиль- ные (халько- фильные)	—	—	S, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Sb, Te, Hg, Pb, Bi	Ga, Ge, Cd, In, Re, Tl
III. благородные	—	—	Pd, Os, Ir, Pt, Au	Ru, Rh
IV. Гидрофиль- ные	O	H	Cl, Br, I, S	
V. Атмофильные	O	C	He, Ne, Ar, Xe, Rn	

Группа *гидрофильных* элементов включает наиболее характерные элементы гидросферы, в большинстве своем составляющие анионную часть химических соединений, присутствующих в водных растворах. Элементы атмосферы и газовой составляющей твердой литосферы образуют группу *атмофильных* элементов, большая часть которой представлена благородными газами.

Во всех породах, как и в других природных объектах, содержание химических элементов распределено неравномерно, т. е. каждая конкретная проба, взятая из данной породы, может показать содержание, соответствующее среднему арифметическому, но чаще оно отличается от него (см. табл. 11). Используя методы математической статистики, можно с заданной степенью вероятности по результатам опробования вычислить крайние значения отклонения содержания каждого химического элемента от среднего, свойственного данной породе. Эти пределы колебания содержаний наряду со статистическими оценками среднего арифметического и стандартного отклонения содержаний являются важными геохимическими характеристиками горной породы или иного природного объекта окружающей среды. Любые содержания, выходящие за эти пределы, не являются свойственными данному объекту и свидетельствуют

о развитии процессов привноса или выноса определенных химических элементов.

Таким образом, изучение геохимических особенностей окружающей среды подразумевает необходимость использования статистических методов оценки распределения химических элементов с целью выявления геохимических аномалий, которые могут оказать влияние на развитие биосферы.

Если среднее содержание химического элемента в литосфере рассматривать как некий центр равновесия, или норму, отклонения от среднего в тех или иных природных объектах в сторону уменьшения будут характеризовать явления *рассеяния* элемента, а отклонения от среднего в сторону увеличения — его *концентрации*. Процессы рассеяния и концентрации химических элементов в земной коре осуществляются в результате перемещения (миграции) атомов элементов под воздействием внутренних сил Земли, определяющих формирование коры земного шара (эндогенные процессы миграции), или внешних сил, возникающих на поверхности Земли при взаимодействии литосферы, атмосферы и гидросферы в условиях непрерывного поступления солнечной энергии (экзогенные или гипергенные процессы миграции).

На поверхности земной коры эндогенные геохимические процессы активно проявляют себя лишь в ограниченных масштабах (при извержении вулканов, излиянии источников термальных вод, поступлении в атмосферу по трещинам земной коры глубинных газов). Однако горные породы и скопления минералов, образованные на различной глубине в литосфере в результате тех или иных эндогенных процессов, связанных с магматизмом или метаморфизмом, являются главным источником химических элементов в процессах гипергенной (поверхностной) миграции.

Выведенные на поверхность земли в результате процессов горообразования, эти породы вступают во взаимодействие с воздухом атмосферы и поверхностными водными растворами, подвергаются физическому и химическому разрушению и поставляют слагающие их химические элементы в зону поверхностной миграции, непосредственно взаимодействующую с биосферой. Таким образом, геохимические аномалии, образованные в эндогенных условиях в результате концентрации тех или иных химических элементов под влиянием различных процессов, могут явиться источниками для формирования природных экзогенных геохимических аномалий в воде, воздухе, растительности и живых организмах. Процессы эндогенной концентрации химических элементов широко развиты в природе. В подавляющем большинстве случаев они обусловлены деятельностью глубинных термальных вод, связанных с магматическими или метаморфическими процессами, развивающимися в глубоких частях литосферы. На фоне относительно монотонного распределения химических элементов, свойственного обычным горным породам, подобные концентрации выступают как четко выделяющиеся природные геохимические аномалии. Крайним случаем подобных аномалий являются месторождения полезных ископаемых, где концентрация отдельных химических элементов или минералов экономически выгодна для их использования в хозяйственной деятельности человека. Концентрация химического элемента в промышленных месторождениях обычно превышает его среднее содержание в гранитном слое литосферы в десятки и сотни тысяч

Таблица 13

Масштабы концентрации металлов в рудах промышленных месторождений

Фактор концентрации					
$n \cdot 10^0$	$n \cdot 10^1$	$n \cdot 10^2$	$n \cdot 10^2 - n \cdot 10^3$	$n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4$	$n \cdot 10^4 - n \cdot 10^5$
Алюминий Железо	Железо Титан	Марганец Медь Цинк Ванадий Ниобий	Свинец Никель Литий Олово Вольфрам Бериллий Тантал Уран Хром	Золото Молибден Кобальт	Ртуть Сурьма Платина

раз (табл. 13). Таким образом, подобные месторождения должны рассматриваться как наиболее яркие природные геохимические аномалии, которые могут явиться источником поступления значительного числа сконцентрированных в них элементов в зону гипергенной миграции. Использование месторождений полезных ископаемых человеком ведет к быстрому истощению каждого отдельного месторождения, включенного в цикл хозяйственной деятельности, со скоростью, которая в десятки миллионов раз превышает скорость естественного разрушения месторождения в результате процессов выветривания. Извлеченные в процессах обработки месторождения ценные металлы или минералы и их спутники частично поступают в окружающую среду. Потери имеют место при добыче, транспортировке, переработке сырья, а также использовании конечных продуктов (отходы). Таким образом, образуются антропогенные (техногенные) геохимические аномалии, интенсивность и масштабы которых в условиях непрерывно развивающейся промышленности и техники обычно во много раз превышают интенсивность и масштабы природных геохимических аномалий.

В настоящее время геохимические особенности месторождений полезных ископаемых изучены достаточно полно. Поэтому можно судить о том, какие химические элементы поступают в окружающую среду вследствие использования тех или иных типов месторождений полезных ископаемых, в какой форме и на какой стадии использования месторождений будет осуществляться это поступление. Можно оценить и масштабы поступления конкретных элементов, связанные с использованием различных видов полезных ископаемых. Ниже приводится краткая характеристика главнейших групп минеральных месторождений с точки зрения источников поступления в зону гипергенеза аномальных количеств микроэлементов.

Месторождения цветных металлов (медь, свинец, цинк) в земной коре преимущественно представлены скоплениями сульфидных руд

этих металлов. В заметных количествах в рудах концентрируются молибден (в отдельных типах месторождений промышленно-извлекаемый компонент), мышьяк, сурьма, индий, кадмий, галлий, таллий, германий, селен, теллур, ртуть.

На поверхности земной коры сульфидные руды быстро окисляются. При этом сульфиды превращаются в сульфаты, многие из которых растворимы в воде. В результате формируются кислые поверхностные и грунтовые воды, содержащие ион SO_4^{2-} и повышенные концентрации цветных металлов и их спутников. Эти воды выносятся растворенные в них компоненты в гидросферу за пределы собственно месторождений. Если химическое выветривание на поверхности сопровождается интенсивным физическим выветриванием, то вокруг месторождения образуется значительно превышающий его по площади *геохимический ореол рассеяния*, в пределах которого рыхлые отложения, почвы и природные воды обогащены выносимыми из руд химическими элементами по сравнению с нормальным геохимическим фоном. Наличие аномально повышенных соединений микроэлементов в коренных породах и почвах определяет появление повышенных содержаний этих элементов в тонкой фракции донных осадков поверхностных водотоков, дренирующих площадь геохимической аномалии. Протяженность подобных *потоков рассеяния* в ряде случаев весьма значительна, что позволяет успешно их использовать при рекогносцировочных поисках рудных месторождений. Так, в условиях влажных тропиков потоки рассеяния крупных медно-молибденовых месторождений достигают 12 км (Панама, Калимантан). В менее благоприятных для миграции химических элементов аридных условиях пустынь протяженность потоков рассеяния все же измеряется единицами километров.

Концентрация металлов в природных экзогенных геохимических аномалиях, связанных с месторождениями цветных металлов, обычно невысокая (подробнее этот вопрос будет рассмотрен при описании геохимических особенностей почв), однако отрицательное влияние повышенных концентраций металлов и низкой рН природных вод в пределах подобных аномалий на развитие растительности неоднократно отмечалось в литературе.

Масштабы геохимических аномалий в окружающей среде, связанных с использованием месторождений цветных металлов человеком, неизмеримо больше природных. Заметные потери извлеченных компонентов имеют место при добыче, транспортировке и обогащении руд. Сульфиды (особенно тонкоизмельченные) легко изменяются на поверхности, поэтому элементы, теряющиеся на этих стадиях, легко вступают в миграционный цикл зоны гипергенеза.

По данным мировой добычи цветных металлов, ежегодные потери металлов составляют: меди около 0,6 млн. т, свинца 0,3 млн. т и цинка 0,5 млн. т. Таким образом, за последние десять лет только от потерь добытых руд цветных металлов, предшествовавших стадии их металлургического передела, на каждый квадратный километр поверхности суши земного шара в среднем было внесено около 42 кг меди, 20 кг свинца и 34 кг цинка. Естественно, что локальные загрязнения в районах действующих рудников и обогатительных фабрик оказываются значительно более высокими. Исходя из отложений главных рудных компонентов и сопровождающих их рассеянных элементов в рудах (см.

Таблица 14

Количество рассеянных элементов (в г) на 1 т ведущего металла
в главных типах руд цветных металлов

Минералы и руды (концентраты)	Кадмий	Индий	Галлий	Германий	Таллий
Медные и медно-молибденовые, халькопиритовые (медь)	58	40	11	9	14
Цинковые, свинцово-цинковые (цинк)	4000	60	60	64	28
Свинцовые (свинец)	—	—	6	—	10

табл. 13), могут быть ориентировочно оценены масштабы техногенного поступления в зону гипергенеза таких элементов, как кадмий, индий, галлий и др.

В табл. 14, по данным В. В. Иванова [126], приведены минимальные количества рассеянных элементов, поступающих в гипергенный цикл миграции в результате потерь руд цветных металлов при добыче, транспортировке и обогащении. Увеличение этих цифр за счет присутствующего в рудах и отбрасываемого в процессах обогащения пирита не поддается учету.

Ниже приводится ежегодное поступление рассеянных элементов в гипергенный цикл миграции в результате потерь при добыче и обогащении T*:

Cd	2034 **	Ga	37	Ge	37
In	56	Te	30	Tl	22
				Se	100

Характерным примером, иллюстрирующим вынос микроэлементов из отвалов остаточных продуктов обогащения свинцово-цинковых руд, может служить один из рудных районов шт. Айдахо (США) [327], где в воде притока р. Кор д'Ален было найдено до 450 мкг/л кадмия. Подсчитанный вынос этого элемента в гидросферу достигает здесь 179 кг/сут. В поверхностных водах Уэлса (Англия), дренирующих рудные районы, содержание кадмия колеблется от 1,1 до 3,4 мкг/л при фоновом содержании 0,4 мкг/л [298].

Кроме того, в поверхностные воды в результате окисления потерянных рудных сульфидов (без учета пирита) поступает порядка 1 млн. т серы, которая в конечном итоге превращается в ион SO_4^{2-} . Из 3 млн. т образующегося таким образом сульфат-иона более 2,5 млн. т, связанные с легко растворимыми сульфатами меди и цинка, поступает в поверхностные воды. Предстоит оценить, какая часть из этого количества по пути в океаны и моря связывается и осаждается в форме малорастворимых соединений (преимущественно в форме сульфата кальция — гипса), а какая часть доходит до океанических бассейнов.

* Из расчета средней добычи за последние 10 лет и 10% общих потерь до металлургического передела. Минимальная оценка — среднее за десятилетие.

** По оценке М. Флейшера и др. [316], в 1968 г. потери кадмия на этой стадии составили 3300 т (в этом же году мировая добыча цинка превысила 6 млн. т).

Если включить в расчет ежегодную мировую добычу пиритных концентратов, составляющую порядка 21 млн. т, то приведенные выше оценки, особенно в отношении таллия и селена, должны быть существенно увеличены (дополнительно порядка 170 т селена и 150 т таллия). От ежегодных потерь пирита при добыче и обогащении серноколчеданных руд в поверхностные водотоки дополнительно поступает порядка 3,6 млн. т сульфат-иона. Таким образом, общее количество сульфат-иона, постепенно поступающего в гидросферу в результате окисления сульфидов в процессах добычи и обогащения, за десятилетний период составляет более 60 млн. т.

Гораздо большую сложность представляет оценка потерь химических элементов в процессах металлургического передела руд и последующего использования получаемых продуктов. В гипергенный цикл миграции из этих потерь в первую очередь поступают газообразные и пылевые отходы, выбрасываемые с дымами. Более устойчивы по отношению к процессам гипергенеза шлаковые отходы металлургического производства, однако и они вносят свой вклад в медленное, но безостановочное изменение состава поверхностных вод, речных осадков и почв гипергенеза.

Оценка поступления сернистого газа в атмосферу в результате переработки руд цветных металлов и серного колчедана может быть ориентировочно выполнена исходя из количества серы, приходящегося в сульфидах на тонну металла, и общего количества серы, получаемого мировой промышленностью за счет извлечения из сернистого газа при переработке названных руд. Имеющиеся по этому вопросу данные позволяют судить, что не менее 2,8 млн. т серы ежегодно поступает в атмосферу в виде сернистого газа из труб предприятий цветной металлургии (что соответствует 5,6 млн. т сернистого газа, или 8,4 млн. т SO_4^{2-}). С газами ежегодно также теряется порядка 700 т селена.

Рассмотрение проблемы загрязнения окружающей среды вследствие использования цветных металлов и сопровождающих их рассеянных элементов заслуживает специального анализа, который выходит за рамки настоящей работы. Скорость поступления этих элементов в гипергенный цикл миграции определяется структурой их потребления. Так, загрязнение окружающей среды свинцом в гораздо больших масштабах приходится на свинец, добавляемый в бензиновое топливо (см. гл. II), чем на медленно окисляющийся и труднорастворимый металлический свинец, используемый в сплавах, и т. д.

Таким образом, добыча, переработка руд и использование цветных металлов в мировом хозяйстве являются основными источниками загрязнения окружающей среды медью, цинком, свинцом, мышьяком, ртутью, рассеянными элементами (кадмием, индием, таллием, галлием, германием), а также частично сернистым газом и сульфат-ионом.

Месторождения редких и легирующих металлов (бериллий, литий, тантал, ниобий, олово, молибден, вольфрам, цирконий) поставляют в зону гипергенеза материал, гораздо менее подверженный воздействию агентов поверхностного выветривания по сравнению с рассмотренными выше сульфидными месторождениями цветных металлов. Кислородные соединения большинства перечисленных элементов в гипергенных условиях химически являются весьма устойчивыми и в основном подвергаются механическому

измельчению. Исключения представляют литий и молибден. Наиболее распространенный из минералов лития — сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ легко разлагается на поверхности. Этот процесс сопровождается выносом лития, который хорошо мигрирует в поверхностных водах. Естественные масштабы выноса лития из месторождений его минералов (главным образом сподумена и литиевой слюды — лепидолита) очень незначительны. В отдельных случаях концентрация лития в рыхлых отложениях гипергенных аномалий в районе его месторождений достигает десятых долей процента, однако общее количество выносимого металла, как правило, невелико.

Вынос лития в окружающую среду резко увеличивается в районах разработки месторождений его минералов. Исходя из средней за последнее десятилетие мировой добычи литиевых концентратов и общей оценки потерь при добыче и обогащении (не менее 20%), ежегодное поступление лития в окружающую среду из этого источника может быть оценено примерно в 500 т. Это количество в расчете на массу пресных вод гидросферы ($1,26 \cdot 10^{14}$ т) соответствует ежегодному среднему поступлению $4 \cdot 10^{-6}$ лития на 1 т пресной воды. Накопления этого элемента в связи с хорошей растворимостью его солей можно ожидать лишь в водах закрытых водоемов типа бессточных озер. Приведенная оценка не учитывает поступления солей лития в окружающую среду в качестве технических отходов и потерь растворимых солей в процессе их использования в промышленности и технике, которые при самой осторожной оценке в лучшем случае удваивают приведенную выше цифру. Влияние повышенных концентраций лития в окружающей среде на биосферу изучено слабо.

Молибден, присутствующий в рудных месторождениях в качестве сульфида MoS_2 (молибденит), в зоне гипергенеза достаточно легко подвергается химическому изменению с образованием подвижных его солей. Над крупными молибденовыми и медно-молибденовыми месторождениями в рыхлых продуктах выветривания образуются геохимические аномалии, в которых содержание молибдена достигает 0,1% (чаще сотые доли процента).

Значительно большие количества молибдена поступают в окружающую среду в процессах отработки молибденовых и медно-молибденовых месторождений (особенно открытым способом) и обогащения руд.

Исходя из годовой добычи молибденовых концентратов, потери молибдена на этой стадии (минимум 10%) могут быть оценены примерно в 5000 т подвижного молибдена, ежегодно поступающего в окружающую среду. За десятилетний период это поступление составит около 3% количества молибдена, которое содержится в однометровом слое осадочной оболочки литосферы. Таким образом, в отдельных районах добычи и переработки молибденовых руд содержание молибдена в верхнем слое осадочной оболочки может заметно увеличиться, если потери молибденита не будут существенно сокращены.

Отмечая устойчивость в условиях гипергенеза большинства минералов бериллия, олова, ниобия, тантала, вольфрама, следует остановиться на особых условиях, когда подвижность этих элементов в процессах гипергенного разрушения их месторождений резко возрастает.

Рассмотрим бериллиевые руды, содержащие флюорит CaF_2 , а также сульфиды. Окисляясь на воздухе, сульфиды дают серную кислоту. Последняя,

воздействуя на флюорит, вызывает образование фтористоводородной кислоты. Эта сильная кислота при соприкосновении с минералами бериллия способна разлагать их, переводя бериллий в растворимое состояние. Учитывая ядовитые свойства бериллия, подобный процесс должен приниматься во внимание при оценке качества вод в районах разработки его месторождений, имеющих соответствующий минеральный состав.

Месторождения сурьмы и ртути обычно являются источниками локального загрязнения окружающей среды в окрестностях горнодобывающих предприятий. В связи с небольшими масштабами добычи и переработки ртутных и сурьмяных руд общие количества поступления этих металлов в окружающую среду сравнительно ограничены. Подсчитано, что из естественных источников (вулканы, термальные воды) ежегодно на поверхность литосферы поступает до 1000 т ртути. Годовое потребление ртути человеком всего в десять раз превышает эту цифру. Учитывая меры, принимаемые для сокращения потерь ртути, используемой в хозяйственной деятельности, загрязнение окружающей среды антропогенной ртутью при современном уровне ее потребления вряд ли может превышать региональные масштабы (что, естественно, не уменьшает опасности подобного загрязнения). Количество ртути, поступающие в атмосферу в процессе металлургической переработки сульфидных руд цветных металлов, судя по имеющимся данным, составляют порядка 200 т в год (см. гл. II).

Описание влияния использования человеком месторождений полезных ископаемых на изменение геохимических особенностей окружающей среды было бы односторонним без характеристики роли месторождений горючих полезных ископаемых, в особенности каменного угля. Огромные масштабы добычи и потребления каменного угля на протяжении последнего столетия уже внесли ощутимый вклад в изменение атмосферы земного шара с точки зрения содержания CO_2 (см. гл. II). Каменные угли содержат варьирующие, в ряде случаев значительные содержания серы, которая преобразуется на поверхности в серную кислоту и интенсивно загрязняет природные воды в районах угольных разработок (особенно открытого типа). При сжигании углей сера в виде сернистого газа выделяется в атмосферу. С пылью и газом в атмосферу при сжигании угля и нефти поступают многие микроэлементы, в том числе такие антибиогенные биофобные металлы, как ртуть и кадмий. Так, например, в каменных углях Донецкого бассейна различными исследователями было обнаружено от 0,1 до 300 млн⁻¹ ртути* [83, 133]. Среднее содержание ртути в каменных углях оценивается значением 0,3 млн⁻¹ [318]. Сырая нефть из месторождений Калифорнии (США) содержит 1,9—2,9 млн⁻¹ ртути [317]. О содержании кадмия в углях имеется недостаточно данных; 0,2—10 млн⁻¹ — наиболее вероятные пределы, характеризующие его концентрацию в этом виде горючего сырья [316]. Примерно те же пределы колебания содержаний кадмия (0,16—16 млн⁻¹) отмечены для нефти.

* Млн.⁻¹ — миллионная доля содержания элемента; соответствует $\gamma/\text{г}$, г/т, мг/л, $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Технический расчет количества микроэлементов, поступающих в окружающую среду в результате использования горючих полезных ископаемых, несложен, однако данных для него в настоящее время недостаточно.

ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Поступление микроэлементов на пути миграции в окружающую среду при добыче и переработке полезных ископаемых происходит в результате поверхностных (гипергенных) геохимических процессов по схеме: химическое взаимодействие с атмосферой и поверхностными водами — растворение и вынос растворимых компонентов — перенос в гидросфере — осаждение в пределах водотока или водоема на континенте или вынос и осаждение в океане. По этой же схеме в окружающую среду поступают химические элементы из разрушающихся горных пород литосферы.

По определению А. Е. Ферсмана, геохимическая миграция — перемещение атомов химических элементов в земной коре, обычно ведущее к их рассеянию или концентрации. Закономерности геохимической миграции элементов играют ведущую роль в формировании специфических особенностей химического состава природных образований всех геосфер земного шара. При этом различают внутренние факторы миграции, определяемые физическими и химическими свойствами атомов химических элементов, и внешние факторы, включающие термодинамическую и химическую обстановку среды миграции.

Внутренние факторы миграции. К числу внутренних факторов миграции относятся термические свойства (свойства связи) атомов, гравитационные свойства атомов и ионов, а также химические и радиоактивные свойства атомов.

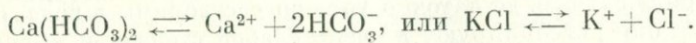
Термические свойства атомов определяют плавкость и летучесть элементов и их соединений в геологических и космических процессах. В температурных условиях поверхности земной коры этот фактор не имеет сколько-нибудь существенного значения. Однако его необходимо учитывать при оценке миграционных особенностей таких легколетучих элементов, как иод, ртуть, газобразные элементы, и соединений, подобных воде, которые в условиях поверхности земной коры присутствуют в твердом, жидком и парообразном состоянии. Характерной особенностью легколетучих элементов и соединений в зоне гипергенеза является их способность к миграции не только в водных растворах гидросферы, но и в воздухе.

Гравитационные свойства атомов и ионов, определяющие особенности их миграции в гравитационном поле Земли, играют ведущую роль в процессе формирования оболочек земного шара [23]. Значение этого фактора при миграции химических элементов в зоне гипергенеза также весьма ограничено. Гравитационный фактор, в частности, проявляется в накоплении частиц тяжелых минералов в определенных участках речных или морских отложений с образованием так называемых россыпей. Чаще всего в россыпях накапливаются устойчивые к воздействию агентов выветривания минералы железа (магнетит Fe_3O_4), железа и титана (ильменит FeTiO_3), титана (рутил TiO_2), циркония (циркон ZrSiO_4), редких земель и тория (монацит $(\text{Ce,La})\text{PO}_4$). Монацит является радиоактивным минералом, однако какого-либо

отрицательного воздействия на население, проживающее на речных отложениях с богатым его содержанием (1 кг монацита на 1 т песка), не отмечено. Подобные примеры известны для Индии, Корейского полуострова и о-ва Мадагаскар.

Химические свойства элементов играют ведущую роль при их миграции в земной коре вообще и в зоне гипергенеза в частности. Так как в зоне гипергенеза миграция химических элементов главным образом осуществляется в относительно разбавленных водных растворах при сравнительно низкой температуре (0—25° С) и постоянном давлении, равном на поверхности земной коры 10^5 Па *, основным свойством мигрирующих соединений является их растворимость, а также способность к обменным реакциям с другими компонентами водного раствора в этих условиях. Особый интерес в данном случае представляют реакции, продуктами которых являются труднорастворимые соединения, выпадающие в осадок и, таким образом, заканчивающие на определенный геологический промежуток времени наиболее активный этап водной миграции.

Растворимость соединений имеет особенно важное значение для главных (породообразующих) элементов литосферы. С этой точки зрения они могут быть условно разделены на две группы. Первая группа объединяет катионы, обладающие четко выраженными щелочными свойствами (группа оснований). В нее входят натрий, калий, кальций и магний. Эти химические элементы связаны в структурах породообразующих минералов преимущественно ионными химическими связями **. В процессе гипергенного изменения первичных минералов основания относительно легко выносятся поверхностными водами. Этот вывод нетрудно сделать при сравнении химического состава породообразующих минералов магматических и метаморфических горных пород и образующихся при их гипергенном изменении вторичных минералов. Элементы группы оснований, имеющие тенденцию к завязыванию ионных связей в химических соединениях, в поверхностных растворах отличаются относительно высокой растворимостью. Соединения этих элементов при растворении диссоциируют по обычной схеме



Таким образом, в случаях химических соединений, связанных ионной связью, в водных растворах практически мигрируют диссоциированные ионы. Именно элементы группы оснований составляют катионную часть поверхностных водных растворов. Их соотношение в воде иное, чем в породах гранитного слоя (табл. 15), что определяется рядом причин, среди которых следует отметить относительную растворимость и, следовательно, подвижность соединений этих элементов, а также их способность к осаждению из поверхностных водных растворов в процессе миграции.

* В Международной системе единиц измерений (СИ) за единицу давления и напряжения принят паскаль (Н/м²); 1 кгс/см² = 10⁵ Па.

** Принципы теории химических связей излагаются во всех учебниках неорганической химии.

Таблица 15

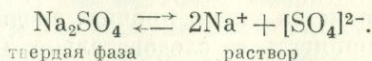
Вынос главных катионов из пород гранитного слоя литосферы поверхностными водами и их осаждение в континентальных осадках

Катионы	Соотношение катионов (среднее)		
	в породах гранитного слоя	в водотоках, дренирующих магматические породы [335]	в речных глинистых осадках (вне районов карбонатных пород)
Ca ²⁺	29	52	45
Na ⁺	26	27	14
K ⁺	31	10	23
Mg ²⁺	14	11	18

Вторая группа породобразующих элементов включает так называемые переходные элементы, обладающие амфотерными (алюминий, титан) или слабокислотными (кремний) свойствами. Близко к элементам второй группы примыкает железо, которое в трехвалентном состоянии проявляет четко выраженные амфотерные свойства. В отличие от элементов группы оснований в соединениях перечисленных элементов с кислородом существенную роль играют ковалентные химические связи, которые, как правило, не могут быть разорваны в процессах поверхностного изменения первичных минералов. Соответственно очень низкая растворимость кремне- и алюмокислородных соединений в воде в условиях земной поверхности препятствует интенсивной миграции этих элементов в водных растворах. Особенно низкой растворимостью обладают сульфиды переходных элементов, в которых связь элемент — сера является также преимущественно ковалентной.

Соединения с преобладающей ковалентной связью между составляющими их ионами в ряде случаев достаточно хорошо растворимы в воде, однако в водных растворах они диссоциируют в очень слабой степени и мигрируют в связанной форме в виде так называемых комплексных ионов, или комплексных радикалов.

Диссоциация в этом случае большей частью осуществляется по схеме катион основания — комплексный ион (радикал):



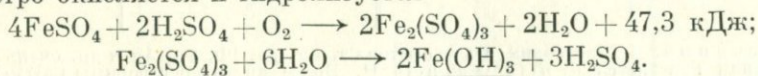
Характерными примерами комплексных ионов являются CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , HCO_3^- . Среди главных анионов поверхностных вод (HCO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-}) комплексные ионы играют большую роль.

Гидрокарбонат-ион поступает в поверхностные воды в результате взаимодействия их с углекислым газом атмосферы, а также в процессе выноса и последующего преобразования углекислоты из карбонатных пород. Некоторую

роль в привносе его на поверхность земного шара играют также подземные углекислые воды и вулканическая деятельность.

Источником хлора в поверхностных водах являются хлориды, вымываемые из коренных пород в процессе их поверхностного выветривания* и накапливающиеся при особых климатических условиях в почвах и коре выветривания. Особенно обогащаются хлором засоленные почвы аридных областей, хотя его накопление в результате адсорбции отмечается также в коре выветривания влажных субтропических и тропических регионов. В поверхностные водотоки и водоемы хлор-ион поступает с атмосферными осадками. Поставщиком хлоридов в атмосферу являются в основном моря и океаны, хотя в удаленных от океана аридных областях хлориды выдуваются в атмосферу с поверхности солончаков. Некоторые количества хлора поступают в гидросферу с глубинными минерализованными водами, а также с продуктами вулканической деятельности.

Ион SO_4^{2-} привносится в пресные воды континентов главным образом в результате окисления сульфидов (преимущественно пирита FeS_2), рассеянных как в магматических и метаморфических, так и в осадочных породах: $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$. В присутствии свободного кислорода FeSO_4 быстро окисляется и гидролизуется



Поставщиками иона серы и сульфат-иона в гидросферу являются также вулканические газы, фумаролы и особенно сольфатары, хотя их общая роль в современный период не столь велика. В районах, расположенных вблизи морей и океанов, существенную роль играет поступление сульфат-иона с атмосферными осадками. Естественно, что в зоне гипергенеза важное значение в кругообороте серы играют также сернистые соединения, поступающие при разложении живого вещества.

Анионы, присутствующие в поверхностных водных растворах, завязывают преимущественно ионные связи с катионами группы оснований. Осаждение хорошо растворимых соединений этой группы (хлоридов всех оснований, сульфатов щелочных металлов и магния и др.) в твердую фазу, т. е. выпадение их в осадок, осуществляется только путем упаривания природных растворов в условиях дефицита метеорных осадков и повышенной температуры. Для слабо растворимых соединений, таких, как CaCO_3 , MgCO_3 , CaSO_4 , выпадение в осадок контролируется так называемым произведением растворимости (ПР)**.

* Хлориды щелочных металлов в высоких концентрациях присутствуют в газовой-жидких включениях в кварце. Особенно обильны газовой-жидкие включения в кварце.

** Произведением растворимости называют произведение концентраций (активностей) ионов в насыщенном водном растворе труднорастворимого электролита. При постоянной температуре ПР данного соединения является постоянной величиной. Например, в насыщенном водном растворе хлорида серебра при комнатной температуре концентрация ионов хлора, равная концентрации ионов Ag^+ , составляет 10^{-5} г-ион/л. В данном случае $\text{ПР} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = 1 \cdot 10^{-10}$.

Таблица 16

Произведения растворимости некоторых труднорастворимых соединений,
характерных для поверхностных вод (при 25° С)

Соединение	ПР	Соединение	ПР
<i>Карбонаты</i>			
CaCO ₃	4,8 · 10 ⁻⁹	Li ₂ CO ₃	1,7 · 10 ⁻⁸
FeCO ₃	2,5 · 10 ⁻¹¹	PbCO ₃	1,5 · 10 ⁻¹³
MnCO ₃	1 · 10 ⁻¹⁰	ZnCO ₃	6 · 10 ⁻¹¹
MgCO ₃	1 · 10 ⁻⁵	CuCO ₃	4,4 · 10 ⁻¹⁰
BaCO ₃	8 · 10 ⁻⁹	NiCO ₃	1,4 · 10 ⁻⁷
SrCO ₃	1 · 10 ⁻⁹	CoCO ₃	1 · 10 ⁻¹²
Hg ₂ CO ₃	9 · 10 ⁻¹⁷	CdCO ₃	2,5 · 10 ⁻¹⁴
<i>Сульфаты</i>			
CaSO ₄	6,4 · 10 ⁻⁵	PbSO ₄	2 · 10 ⁻⁸
BaSO ₄	1,1 · 10 ⁻¹⁰	Ag ₂ SO ₄	7,7 · 10 ⁻⁵
SrSO ₄	2,8 · 10 ⁻⁷	Hg ₂ SO ₄	5 · 10 ⁻⁷

Примечания. 1. Растворимость фосфатов Ca, Ba, Fe, Pb, Zn, Ag и др. очень низкая. ПР этих соединений колеблется от $n \cdot 10^{-10}$ до $n \cdot 10^{-43}$. Более других растворимы СаНРО₄ ($5 \cdot 10^{-6}$) и АlРО₄ ($1 \cdot 10^{-6}$).

2. Сульфиды исключительно слабо растворимы (кроме сульфидов щелочных металлов, а также сульфидов Са и Mg). Для большинства металлов ПР колеблется от $n \cdot 10^{-13}$ до $n \cdot 10^{-72}$.

Для того, чтобы из раствора произошло выделение в твердую фазу малорастворимого соединения, произведение концентраций (активностей) составляющих его ионов в растворе должно превысить произведение растворимости этого соединения. В табл. 16 приведены ПР некоторых химических соединений, характерных для поверхностных водных растворов; примеры легко- и труднорастворимых соединений даны в табл. 17.

С представителями группы переходных элементов анионы поверхностных вод имеют тенденцию завязывать ковалентные связи с образованием разнообразных во многих случаях растворимых комплексов. Это свойство оказывается важным для микроэлементов. Большая часть их (свинец, цинк, ртуть, кадмий, молибден, бериллий, вольфрам, олово и др.) принадлежит к группе переходных элементов, которые в зависимости от состава растворов могут проявлять как основные, так и кислотные свойства. Наличие подобных свойств у переходных элементов определяет важную с точки зрения геохимической миграции способность этих элементов к образованию комплексных соединений, устойчивых в определенных условиях существования водных растворов. Анион, связывающий переходные элементы в комплексный радикал, носит название *адденда*. Кроме перечисленных главных анионных составляющих природных поверхностных вод аддендами могут быть анионы — микроэлементы (фтор, фосфат-ион и др.), а также органические кислоты, которыми в ряде случаев обогащены пресные

Таблица 17

Растворимость химических соединений в дистиллированной воде (при 20° С)

Соединение	Растворимость, г/л	Соединение	Растворимость, г/л
<i>Легкорастворимые (>2 г/л)</i>			
CaCl ₂	745	NaCl	360
FeCl ₂	644	KCl	340
FeCl ₃	919	MgCl ₂	545
BaCl ₂	357	MnCl ₂	740
SrCl ₂	530	CuCl ₂	730
ZnCl ₂	3680	PbCl ₂	10,8
SbCl ₂	9315	CdCl ₂	1350
NiCl ₂	642	HgCl ₂	66
CoCl ₂	530	TiCl ₄	3,0
LiCl	785	RbCl	912
FeSO ₄ ·7H ₂ O	265	Na ₂ SO ₄	194
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	4400	K ₂ SO ₄	111
MgSO ₄	360	MnSO ₄	640
ZnSO ₄	544	Li ₂ SO ₄	342
NiSO ₄	380	Tl ₂ SO ₄	49
CoSO ₄	344	Cs ₂ SO ₄	1786
CuSO ₄	207	CdSO ₄	770
K ₂ CO ₃	1117	Rb ₂ CO ₃	4500
Na ₂ CO ₃	215	Cs ₂ CO ₃	2607
LiF	3,0	NaF	42
		Na ₂ B ₄ O ₇	26
<i>Слаборастворимые (2—0,1 г/л)</i>			
CoSO ₄ ·2H ₂ O	1,34	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	0,13
SrSO ₄	0,11	Ca(OH) ₂	1,48
Hg ₂ SO ₄	0,4	PbF ₂	0,65
MgCO ₃	0,27	SiO ₂	0,16
Fe(HCO ₃) ₂	0,43	Ca(HPO ₄) ₂ ·2H ₂ O	0,2
ZnCO ₃	0,2		
<i>Труднорастворимые (0,1—0,001 г/л)</i>			
BaSO ₄	2,33·10 ⁻³	SrCO ₃	5,91·10 ⁻³
SrSO ₄	9,74·10 ⁻²	ZnCO ₃	2,01·10 ⁻²
PbSO ₄	4,55·10 ⁻²	Hg ₂ CO ₃	1,29·10 ⁻³
CaCO ₃	6,94·10 ⁻³	Mg(OH) ₂	6,42·10 ⁻³
MnCO ₃	1,08·10 ⁻³	Mn(OH) ₂	1,87·10 ⁻³
BaCO ₃	1,78·10 ⁻²	Cd(OH) ₂	2,04·10 ⁻³

Продолжение табл. 17

Соединение	Растворимость, г/л	Соединение	Растворимость, г/л
<i>Очень труднорастворимые (<0,001 г/л)</i>			
FeCO ₃	5,79·10 ⁻⁴	MnS	3,22·10 ⁻⁷
PbCO ₃	1,04·10 ⁻⁴	FeS	5,36·10 ⁻⁹
CdCO ₃	2,76·10 ⁻⁵	NiS	5,0·10 ⁻¹⁰ —
Fe(OH) ₂	4,50·10 ⁻⁴		1,3·10 ⁻¹³
Fe(OH) ₃	2,03·10 ⁻⁸	CoS	7,6·10 ⁻¹¹ —
Ni(OH) ₂	5,01·10 ⁻⁴		1,3·10 ⁻¹³
Al(OH) ₃	2,26·10 ⁻⁷	ZnS	3,4·10 ⁻¹¹
Co(OH) ₂	3,44·10 ⁻⁴	CdS	8,7·10 ⁻¹⁴
Zn(OH) ₂	1,49·10 ⁻⁴	PbS	7,9·10 ⁻¹⁴
Cu(OH) ₂	2,34·10 ⁻⁵	CuS	8,8·10 ⁻²²
Cr(OH) ₃	1,24·10 ⁻⁶	Cu ₂ S	2,7·10 ⁻¹⁵
		HgS	1,5·10 ⁻²⁵
		Ag ₂ S	8,4·10 ⁻¹⁶

воды. В последнем случае следует иметь в виду, что многие металлоорганические комплексы — *хелаты* хорошо растворимы в воде и, таким образом, способствуют переносу металлов в поверхностных и грунтовых водах. Мигрируя в почвах, хелаты легко усваиваются растениями, содействуя геохимическому обмену водных растворов гидросферы с биосферой.

В связи с тем, что в водных растворах соединения, характеризующиеся прочной ковалентной связью, диссоциируют слабо, активность составляющих их атомов в растворе резко понижена*. Именно эта особенность ковалентно связанных атомов в водных растворах играет весьма важную роль в миграции многих химических элементов. Как отмечает А. И. Перельман [224], для большинства металлов образование комплексных ионов заметно способствует повышению растворимости. Будучи связан в растворимом миграционно-устойчивом комплексном ионе химический элемент как бы выпадает из сферы компонентов водного раствора, способных к химической реакции с другими компонентами. Характерным примером может служить ртуть, растворимость которой в природных водах увеличивается в значительной степени в результате образования устойчивых комплексов HgCl₄²⁻, HgOHCl⁰ и др., а также ряда органических комплексов ртути.

* Активность, или эффективная концентрация элемента в растворе, учитывает взаимодействие всех присутствующих в нем ионов, и в частности их влияние на способность данного элемента к осуществлению характерных для него химических реакций. Она выражается формулой: $a = f \cdot C$, где a — активность, C — концентрация элемента, f — коэффициент активности. В сильно разбавленных природных растворах, где влияние посторонних ионов практически не ощущается, f приближается к единице и активность элемента становится равной его концентрации.

Таким образом, в зависимости от кислотно-основных свойств химических элементов их миграция в природных водах может осуществляться в ионной форме (главным образом сильные основания), а также в форме комплексных ионов, связывающих переходные элементы-амфотеры и комплексообразователи с элементами, имеющими кислотные свойства. Химические свойства элементов в условиях поверхности земной коры являются ведущими факторами их геохимической миграции.

Радиоактивные свойства изотопов урана, тория, калия и некоторых других элементов, которые играют заметную роль в уменьшении числа их атомов в процессе эволюции земного вещества и соответственном увеличении числа атомов элементов — продуктов радиоактивного распада (Pb, He, Ag, Sr), для окружающей человека среды непосредственного существенного значения не имеют в связи с незначительным геологическим возрастом этого сообщества. Значительно большее значение для современной биосферы имеют кратко- и долгоживущие радиоактивные изотопы антропогенного происхождения, попадающие в окружающую среду в результате испытаний ядерного оружия, а также небрежного отношения к радиоактивным отходам атомных энергетических установок и иных ядерных технических устройств. Наиболее опасными для окружающей среды и для человека являются такие относительно долгоживущие сильно радиоактивные изотопы, как стронций-90 и цезий-137, распад которых до безопасного для биосферы уровня продолжается сотни лет.

Следует отметить, что проблема безопасного хранения сильно радиоактивных отходов в настоящее время решается в нескольких направлениях, имеющих целью исключить их отрицательное влияние на окружающую среду на весь период сохранения этими радиоактивными изотопами опасных свойств.

Соотношение времени распада искусственных радиоактивных изотопов, являющихся побочными продуктами при производстве ядерного топлива, приведено на рис. 4, иллюстрирующем относительно стабильную во времени радиоактивность изотопов стронция и цезия.

Внешние факторы миграции. Эти факторы в основном включают химическую обстановку среды миграции. Значительно меньшее значение на поверхности земной коры имеет температура, изменяющаяся в незначительных пределах.

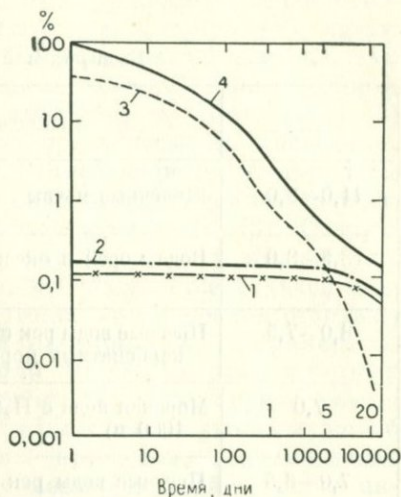


Рис. 4. Выделение тепла при распаде искусственных радиоактивных изотопов, получаемых в процессе производства ядерного топлива (по К. Фоксу, 1969 г.). Генерация тепла в конце первого дня принята за 100%

1 — цезий; 2 — стронций; 3 — редкие земли; 4 — общая энергия распада

Таблица 18

Водородный показатель в зоне гипергенеза

pH	Природные системы	Гидроокись	pH осаждения гидроокислов
11,0—9,0	Щелочные почвы	Mg(OH) ₂	9,4—10,9
8,5—8,0	Вода морей и океанов	Cd(OH) ₂ Mn(OH) ₂	8,0—9,5 7,9—9,4
8,0—7,5	Пресные воды рек и озер в районах развития карбонатных пород	Fe(OH) ₂	7,4—8,8
7,0	Морская вода с H ₂ S (Черное море, глубина 1000 м)	Pb(OH) ₂ Co(OH) ₂ Zn(OH) ₂ Ni(OH) ₂	7,2—8,7 7,2—8,7 6,8—8,3 6,7—8,2
7,0—6,5	Пресные воды рек и озер		
6,0—5,0	Дождевые воды	Cu(OH) ₂ Cr(OH) ₃ Bi(OH) ₃	5,4—6,9 4,6—5,6 4,5—5,5
4,5—4,0	Воды торфяников	Al(OH) ₃	3,8—4,8
3,5	Воды геохимических аномалий сульфидных месторождений	Sn(OH) ₂ Fe(OH) ₃	2,3—3,2 2,2—3,2
3,0	Рудничные воды		
2,5—1,0	Воды термальных источников	Sb(OH) ₃	0,9—1,9

Химическая обстановка гипергенной миграции элементов в первую очередь определяется значениями водородного показателя pH* и окислительно-восстановительного потенциала Eh** среды миграции.

* Водородным показателем называется десятичный логарифм активности водородных ионов в растворе, взятый с обратным знаком: $pH = -\lg a_{H^+}$. Активность водородных ионов a_{H^+} чистой воды при 25° С равна 10^{-7} , т. е. pH ее равен 7. В кислых растворах $a_{H^+} > 10^{-7}$ (например, 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-2} , т. е. pH их > 7). Чем кислее раствор, тем выше в нем активность водородных ионов и, соответственно, меньше pH. В щелочных растворах $a_{H^+} < 10^{-7}$ и, соответственно, pH щелочных растворов > 7 .

** Окислительно-восстановительный потенциал Eh (или редокс-потенциал) определяет способность системы снабжать электронами восстанавливаемые компоненты в реакции $M^0 - M^n + ne^-$, где e^- — число электронов, отданных восстановленным компонентом

Колебания величины рН поверхностных водных растворов обычно ограничиваются пределами 3—9. Метеорные и речные воды, как правило, имеют нейтральную или близкую к ней среду ($\text{pH} \cong 7$). Наибольшей щелочностью в зоне гипергенеза характеризуются обогащенные сильными основаниями воды некоторых щелочных типов почв. Максимальная кислотность (5—3) свойственна водам торфяников, обогащенным органическими кислотами, и особенно природным водам, омывающим окисляющиеся сульфидные и угольные месторождения. Незначительным распространением на поверхности земной коры пользуются кислые глубинные воды (табл. 18). Следует подчеркнуть, что повышенная кислотность поверхностных и грунтовых вод, обычно связанная с присутствием сульфат-иона, в большинстве случаев свидетельствует об антропогенном загрязнении водотоков или водоемов отходами горнообогатительных или иных промышленных предприятий. Например, по данным официальных источников, в США около 10 000 км поверхностных водотоков и почти 100 км² водоемов серьезно загрязнены кислыми сульфатными водами из разрабатываемых месторождений цветных металлов и угольных копей [335]. Исключением в данном случае являются природные геохимические аномалии, связанные с окислением сульфидных месторождений. Однако интенсивность подкисления природных вод в пределах естественных геохимических аномалий, как правило, значительно уступает антропогенным.

В условиях низких значений рН значительно увеличиваются растворимость и миграционная способность металлов. Таким образом, аномально кислые воды помимо непосредственного отрицательного влияния на растительность и животный мир транспортируют в повышенном количестве многие металлы, неблагоприятно влияющие на развитие биосферы. Так, например, такие катионы, как Co^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Sb^{3+} , Sc^{3+} , могут переноситься только в весьма кислых растворах, не свойственных зоне гипергенеза, и легко осаждаются при повышении их щелочности. В обычных незагрязненных природных водах, имеющих нейтральную реакцию, содержания этих элементов ничтожны и, как правило, не улавливаются существующими методами анализа.

Таким образом, кислые и слабокислые природные воды с $\text{pH} < 6$ наиболее благоприятны для переноса большинства микроэлементов. В табл. 19 показаны максимальные концентрации катионов в водных растворах, содержащих анионы кислот в концентрациях, свойственных зоне гипергенеза.

Увеличение рН поверхностных водных растворов в принципе должно вызывать осаждение гидроокисей ряда металлов. Однако это справедливо лишь для растворов, по тем или иным причинам обогащенным соответствующими элементами. Следует учитывать, что осаждение гидроокисей определяется зависящими от рН произведениями их растворимости, т. е. является функцией содержания конкретных элементов в поверхностном водном растворе. В этой связи А. И. Перельман [224] подчеркивает, что низкое содержание в водах

окислителю. E_h измеряется в вольтах, при этом за нулевой уровень потенциала принимается переход газообразной молекулы водорода в состояние иона. $2\text{H} + 2e = \pm 0,000 \text{ В}$. Окислительно-восстановительный потенциал реакции, в которой активности окисленной и восстановленной форм в растворе равны, носит название стандартного (или нормального) и обозначается E_0 .

Максимальные концентрации катионов в водных растворах, содер

Катион	CO_3^{2-}		S^2	
	10^{-4} моль/л	$6 \cdot 10^{-3}$ г/л	10^{-10} моль/л	$3,2 \cdot 10^{-9}$ г/л
Ag ⁺	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-21}$	$7,5 \cdot 10^{-19}$
Cu ⁺	—	—	$3 \cdot 10^{-29}$	$1,9 \cdot 10^{-18}$
Ni ²⁺	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
Fe ²⁺	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Co ²⁺	$8 \cdot 10^{-9}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$
Cu ²⁺	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-27}$	$5 \cdot 10^{-25}$
Zn ²⁺	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-14}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$
Pb ²⁺	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-19}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$
Sn ²⁺	$1 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-14}$	—	—
Sr ²⁺	$7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	—	—
Ca ²⁺	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	—	—
Ba ²⁺	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	—	—

Примечание. Приведены максимальные концентрации катионов, которые могут существовать

зоны гипергенеза таких катионов, как Zn²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ag⁺, Ca²⁺, V³⁺, La³⁺, и многих других микроэлементов определяет возможность их нахождения в растворе и при относительно высоких значениях pH (например, 8). Таким образом, pH поверхностных растворов не оказывает прямого влияния на гипергенную миграцию этих элементов в чистых природных водах. В то же время в результате природного или антропогенного загрязнения при повышении содержания металлов в водах до значений, превышающих необходимые для достижения произведения растворимостей соответствующих гидроокисей, повышение pH раствора может вызвать их выделение в осадок. Однако для оценки pH выпадения гидроокисей металлов из природных растворов не рекомендуется строго руководствоваться экспериментально определенными значениями pH выпадения гидроокисей, приводимыми во многих работах по геохимии гипергенеза.

Как уже отмечалось выше, большинство микроэлементов присутствуют в поверхностных растворах в форме комплексных соединений, а образование комплексных ионов, как справедливо подчеркивает А. И. Перельман [224], для большинства металлов повышает pH осаждения гидроокиси. В этой связи изученные пределы колебания pH осаждения гидроокисей (см. табл. 18), как правило, являются более информативными. Следует также иметь в виду, что повышение pH водного раствора, являясь причиной выпадения гидроокисей одних элементов, способствует переносу комплексов таких элементов, как шестивалентные хром, молибден, пятиявалентные мышьяк и ванадий. Перечисленные элементы подвижны в щелочных растворах с pH > 7. Кроме того, необходимо учитывать достаточно высокую растворимость многих гидроокисей. Так, растворимость гидроокисей кадмия, кобальта, цинка, хрома и ряда других микроэлементов, которые в табл. 17 попали в разряд труднорастворимых и

Таблица 19

жащих кислотные анионы (по К. Краускоффу и А. И. Перельману)

SO_4^{2-}		Cl^-		PO_4^{3-}	
10^{-2} моль/л	$9,6 \cdot 10^{-1}$ г/л	10^{-1} моль/л	3,5 г/л	10^{-9} моль/л	$9,5 \cdot 10^{-7}$ г/л
$3 \cdot 10^{-2}$	3,21	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^7$	—	—
—	—	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	—	—	$1 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-10}$
—	—	—	—	—	—
$7,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	—	—	$5 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
—	—	—	—	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	—	—	$2 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$

при температуре 25°C и давлении 10^5 Па , в растворе с данным анионом.

очень труднорастворимых, колеблется от 1,2 мкг/л (гидроокись хрома) до 204 мкг/л (гидроокись кадмия), что для большинства перечисленных элементов существенно превышает фоновое содержание в природных пресных водах. Таким образом, даже труднорастворимые и очень труднорастворимые гидроокиси многих микроэлементов могут служить вполне реальными формами их переноса в природных водах. То же можно сказать и о карбонатах таких элементов, как ртуть, цинк, свинец, кадмий. Отсюда видно, что понятия *труднорастворимый* и *очень труднорастворимый* с точки зрения геохимической миграции в окружающей среде имеют лишь относительное значение.

Казалось бы, можно сделать вывод, что для большинства микроэлементов, содержание которых в гидросфере очень мало, рН, являясь важным фактором их миграции, не играет ведущей роли в осаждении этих элементов в твердую фазу. Этот вывод был бы полностью справедлив, если бы не существовало тесной связи между поведением в водных растворах микроэлементов и таких главных элементов литосферы, как железо, алюминий и кремний. Концентрации этих элементов в породах литосферы достаточно высоки, и в этой связи их содержания в водах в значительной степени зависят от растворимостей соответствующих соединений, образующихся в зоне гипергенеза, в том числе окисей и гидроокисей. Так, растворимость гидроокиси трехвалентного железа при уменьшении рН с 8 до 6 увеличивается на четыре порядка. По данным Л. Купера, максимальное содержание общего железа в водах соответственно составляет:

при рН = 8,5	$3 \cdot 10^{-11}$ мг/л
» рН = 8	$4 \cdot 10^{-10}$ »
» рН = 7	$4 \cdot 10^{-8}$ »
» рН = 6	$5 \cdot 10^{-6}$ »

Основываясь на этих цифрах, легко представить, что произойдет при впадении относительно кислых болотных или рудничных вод, содержащих железо, в реку с нормальной пресной водой. Скачкообразное увеличение рН при разбавлении кислых вод нейтральными речными водами вызовет моментальное осаждение гидроокислов железа и их накопление в донных осадках в районе впадения водотока с кислыми водами в главную речную артерию. Ниже мы рассмотрим, как массовое осаждение гидроокислов железа повлияет на миграцию содержащихся в водах микроэлементов.

Гидроокись алюминия подвижна только в аномально-кислых ($\text{pH} < 4,5$) и аномально-щелочных ($\text{pH} > 9$) поверхностных водах, что определяется четко выраженной амфотерной природой алюминия. Подобные свойства этого металла являются главной причиной разделения его и железа на путях гипергенной миграции. В условиях поверхности земной коры перенос алюминия кислыми водами возможен только для случаев кислых рудничных вод, кислых термальных подземных вод и контаминированных техногенных кислых вод. Во всех случаях выпадение окиси алюминия будет происходить в процессе уменьшения кислотности вод сейчас же при увеличении рН более 4, т. е. вблизи источника кислых вод.

В отличие от железа и алюминия кремний, являющийся элементом с четко выраженными, хотя и слабыми, кислотными свойствами, в большей степени растворим в водах с повышенной щелочностью ($\text{pH} > 8$). При $\text{pH} = 9$ растворимость SiO_2 в воде достигает 5 ммоль/л, а при $\text{pH} = 11$ она почти равна 7 ммоль/л.

В окружающей человека среде многие химические элементы находятся в различной степени окисления. При этом использование большого числа элементов в состоянии чистых металлов или металлоидов резко увеличивает число химических элементов, находящихся на поверхности литосферы в нулевой степени окисления. Характерным примером может служить железо, используемое человеком преимущественно в качестве металла. В природе металлическое железо (нулевая степень окисления элемента) встречается редко и главное значение имеет закисное (двухвалентное) и окисное (трехвалентное) железо. Различная степень окисления в окружающей среде свойственна также марганцу, кобальту, кислороду, азоту и многим другим химическим элементам таблицы Менделеева, имеющим переменную валентность. Переход элемента из одной степени окисления в другую сопровождается приобретением (восстановлением) или отдачей (окислением) электронов. Реакции подобного рода в химии носят название *окислительно-восстановительных*. Следует иметь в виду, что большинство химических реакций, проходящих в зоне гипергенеза, сопровождаются передачей электронов и, таким образом, являются окислительно-восстановительными. Наиболее сильными окислителями в окружающей среде служат элементы, обладающие большим сродством к электрону и активно отбирающие электроны от элементов, у которых это сродство выражено слабее. К числу наиболее мольных окислителей на поверхности земной коры относятся кислород, галоиды, сера.

Активными окислителями в зоне гипергенеза являются также Fe^{3+} , Mn^{4+} , S^{6+} , As^{5+} , V^{5+} , Cr^{6+} и др., способные принимать электроны в окислительно-вос-

становительных реакциях. Компоненты подобных реакций, отдающие электроны, являются восстановителями. Они окисляются, восстанавливая электроотрицательные элементы — окислители. Наиболее активными восстановителями в условиях гипергенной миграции являются многие органические соединения: Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} и др.

Величина окислительно-восстановительного потенциала E_h является важной геохимической константой любого природного раствора, определяющей его способность к окислению или восстановлению ионов. В растворах зоны гипергенеза эта способность обычно зависит от присутствия одного или нескольких компонентов, направляющих ход окислительно-восстановительных реакций данного раствора. К числу этих компонентов, называемых *потенциаладающими*, в первую очередь относятся свободный кислород, органические соединения, сероводород, ионы трех- и двухвалентного железа и в меньшей степени ионы двух- и четырехвалентного марганца. Наиболее широко распространенным индикатором окислительно-восстановительных условий в зоне гипергенеза является железо. Присутствие закисных гипергенных соединений железа, окрашивающих породы в зеленовато-голубые тона, свидетельствует о восстановительных условиях миграции, а соответствующие окисные соединения, прежде всего бурые и красные гидроокислы железа (лимониты, гидрогётит), являются индикатором окисной среды. В. В. Щербина, исходя из величины окислительно-восстановительного потенциала, выделяет в зоне гипергенеза ряд геохимических фаций: 1) закисного железа; 2) закисного и окисного железа; 3) окисного железа; 4) хроматов и ванадатов и 5) высших окислов (весь марганец в форме Mn^{4+}). За исключением четвертой фации, требующей присутствия относительно мало распространенных в природе хрома и ванадия, соотношения различных форм железа и марганца — наиболее обычных в земной коре катионов с переменной валентностью — могут успешно использоваться для выделения окислительно-восстановительных обстановок в зоне гипергенеза.

Знание окислительно-восстановительных потенциалов среды миграции позволяет судить о вероятных формах переноса микроэлементов и делать обоснованные выводы о возможности переноса или осаждения тех или иных металлов в конкретных геохимических условиях. Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл. 20), можно, в частности, судить о способности восстановленной формы каждой реакции к восстановлению любой окисленной формы из реакции с более высоким E_0 .

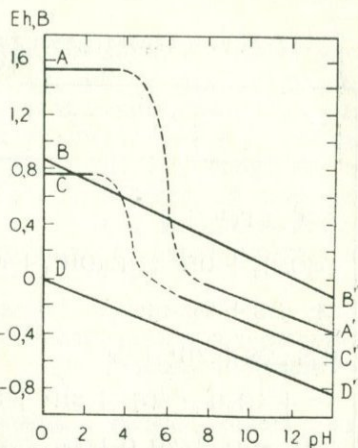


Рис. 5. Изменение E_h в некоторых окислительно-восстановительных реакциях в зависимости от pH [323]

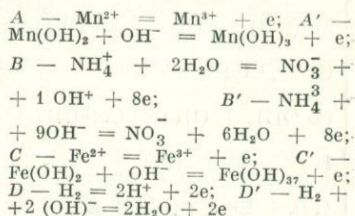


Таблица 20

Некоторые характерные для зоны гипергенеза окислительно-восстановительные реакции в водных растворах

Реакция	E_0 , В
$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$	0,77
$Fe(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e$	-0,56
$S^{2-} \rightleftharpoons S + 2e$	-0,48
$H_2S \rightleftharpoons S + 2H^+ + 2e$	0,14
$S^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$	0,14
$4OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 4e$	0,40
$NH_3 + 9OH^- \rightleftharpoons NO_3^- + 6H_2O + 8e$	-0,12
$Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e$	1,51
$Mn(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Mn(OH)_3 + e$	-0,40
$Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + e$	1,82
$Co(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Co(OH)_3 + e$	0,17
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg^0$	0,86
$Hg^0 + S^{2-} \rightleftharpoons HgS + 2e$	-0,72
$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$	0,54
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^+ + 2e$	1,46
$H_2 = 2H^+ + 2e$	0,00

Однако следует иметь в виду, что окислительно-восстановительные потенциалы химических реакций находятся в тесной зависимости от pH водного раствора и заметно изменяются при изменении водородного показателя (рис. 5). Это объясняется ведущей ролью в окислительно-восстановительных реакциях концентрации ионов водорода и OH^- , определяющих pH растворов.

Как следует из графика (см. рис. 5), многие окислительно-восстановительные реакции, идущие в сторону окисления катиона, требуют значительно меньшего Eh в щелочных условиях, что наглядно иллюстрировано А. И. Перельманом [224] на примере железа. Если в сильноокислых средах (зона окисления сульфидных месторождений, кислые болота тайги) граница перехода закисной формы железа в окисную лежит в пределах $Eh = (+0,4) - (+0,8)$ В,

то в щелочных средах (почвы и коры выветривания пустынь) эта граница ниже нуля (значение E_h — отрицательное).

Воды зоны гипергенеза, содержащие в растворенном виде свободный кислород, обычно характеризуются колебаниями E_h от $+0,150$ до $+0,700$ В. В грунтовых водах с глубиной E_h уменьшается от значений, свойственных поверхностным кислородным водам, до тысячных долей вольта на глубине более 100—200 м. Наиболее низкие (ниже нуля) величины E_h свойственны восстановительным водам нефтяных залежей. В богатых органикой морских донных отложениях также отмечались значения $E_h = -0,50$ В, при которых ион водорода, присутствующий в растворе, способен восстанавливаться до атомарного водорода.

Проследим роль окислительно-восстановительного потенциала на рассмотренном ранее примере впадения кислых, бедных кислородом и содержащих железо болотных вод в реку с чистой пресной водой, насыщенной кислородом.

В восстановительной обстановке болотного режима железо может присутствовать и мигрировать в закисной форме, соединения которой значительно более растворимы, чем соединения Fe^{3+} (например, растворимость гидроокиси двухвалентного железа на четыре порядка выше растворимости гидроокиси трехвалентного железа, см. табл. 17). При впадении кислых болотных вод в относительно обогащенные кислородом речные воды происходит не только резкое понижение их кислотности в результате разбавления, но и не менее резкое повышение окислительного потенциала раствора. В результате Fe^{2+} -ион переходит в Fe^{3+} -ион, что содействует осаждению гидроокиси трехвалентного железа.

Коллоидная форма миграции и явления сорбции играют важную, а в ряде случаев и ведущую роль в миграции и концентрации железа, алюминия, марганца, а также многих микроэлементов в зоне гипергенеза. Коллоидная (зольная) форма миграции элементов имеет особое значение в условиях влажного климата, где в кислых богатых органикой водах большинство микроэлементов-амфотеров, по-видимому, мигрирует в коллоидной форме.

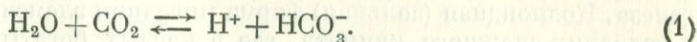
Учитывая, что коллоиды обладают способностью сорбировать из водных растворов ионы и молекулы даже в случае их ничтожного содержания, не достигающего произведения растворимости, целесообразно выделять специфическую коллоидно-сорбционную форму миграции микроэлементов. При этом сорбентами-носителями микроэлементов в поверхностных и грунтовых водах могут быть тонкодисперсные взвеси глинистых минералов, гумусовые органические коллоиды, гидроокислы железа, алюминия, марганца, кремния и др. Таким образом, выпадение микроэлемента в осадок на путях водной миграции очень часто не зависит от его произведения растворимости или содержания в растворе, а определяется осаждением сорбента-носителя этого микроэлемента. Для подавляющего большинства микроэлементов, концентрация которых в водах зоны гипергенеза очень мала и почти никогда не достигает значений, необходимых для выпадения соединений этих элементов из раствора, сорбционное осаждение (точнее, соосаждение) вместе с сорбентом-носителем является

основным путем выделения в осадок. Концентрация микроэлементов коллоидами почв и глинистых осадков из просачивающихся водных растворов также является важным путем накопления микроэлементов в геологических образованиях подобного рода.

Коллоидно-сорбционная форма переноса элементов в водах зоны гипергенеза должна учитываться при любых геохимических построениях, связанных с изучением их миграции и концентрации в окружающей среде.

Микроэлементы, сорбированные тонкодисперсными осадителями в почвах и осадках различного характера, могут быть извлечены в раствор путем обработки пород или почв слабой (2%-ной) соляной кислотой на холоду или при нагревании. Подобная солянокислая вытяжка, не разрушающая силикатной части исследуемого материала, дает полную информацию о катионной и анионной частях раствора, взаимодействовавших с сорбентом.

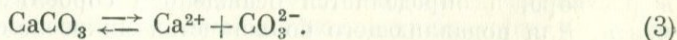
Как рН, так и Е_h поверхностных водных растворов задаются в первую очередь особенностями химического состава окружающих горных пород, которые и определяют геохимическую специфику среды миграции. Особое значение при этом имеют породы необычного состава, например осадки, обогащенные гниющим органическим веществом породы, содержащие растворимые соли, карбонатные породы и т. д. Наибольшее по масштабам воздействие на поверхностные воды оказывают карбонатные породы. Сам по себе карбонат кальция СаСО₃ относится к трудно растворимым в чистой воде соединениям. Однако природные воды всегда содержат некоторое количество углекислоты, образующейся в результате поступления СО₂ с дождевыми водами при взаимодействии поверхностных вод с атмосферой: Н₂О + СО₂ ⇌ Н₂СО₃. Угольная кислота в поверхностных водах неустойчива и диссоциирует по схеме Н₂СО₃ ⇌ ⇌ Н⁺ + НСО₃⁻, понижая рН водного раствора. Таким образом, растворение углекислоты в воде можно представить в виде обобщенной реакции



Согласно закону действующих масс в обратимых реакциях в состоянии химического равновесия, произведение концентраций (активностей) исходных веществ при постоянной температуре — величина постоянная, называемая константой равновесия *K*:

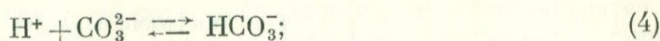
$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}_2]} = K \quad (2)$$

Карбонат кальция известняков при растворении в воде тоже диссоциирует по схеме



Эта реакция в связи со слабой растворимостью карбоната кальция резко смещена влево. Как уже отмечалось, ион СО₃²⁻ в природных водах неустойчив

и стремится к превращению в HCO_3^- путем присоединения иона водорода.



$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]} = K_1. \quad (5)$$

Чем больше CO_2 растворено в воде, тем выше содержание $[\text{H}^+]$ и тем быстрее идет превращение карбонат-иона CO_3^{2-} в бикарбонат-ион HCO_3^- .

Исходя из реакции (3) и закона действующих масс,

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} = K_2.$$

Однако реакция (4) означает удаление из раствора CO_3^{2-} , что в силу необходимости сохранения постоянной константы равновесия K_2 будет вести к растворению дополнительного количества карбоната кальция и т. д. Таким образом, в природе может происходить растворение огромных объемов карбонатных пород. Особенно быстрому растворению известняков способствует повышенная кислотность вод (низкий рН).

Роль температуры как фактора миграции в зоне гипергенеза не слишком значительна, хотя необходимо учитывать, что ниже 0°C вода превращается в твердое вещество, это крайне замедляет процессы миграции вообще и химического выветривания в частности.

Нельзя пренебрегать и влиянием на миграцию пониженных температур, находящихся выше точки замерзания воды. При температурах ниже 10°C процессы окисления, несмотря на повышение растворимости в водах кислорода, резко замедляются. Химическое выветривание пород в этих условиях очень затруднено (примером подобной геохимической обстановки является тундра).

Повышение температуры в окружающей среде вызывает усиление испарения воды. При недостатке атмосферных осадков испарение приводит к увеличению концентрации солей в водах, а в крайних случаях (достаточно широко распространенных в пределах аридных областей) и к их выпадению в твердую фазу.

Кроме того, повышение температуры уменьшает растворимость в ней кислорода и углекислого газа. Снижение содержания кислорода понижает окислительный потенциал водного раствора, а уменьшение растворимости CO_2 сопровождается увеличением рН. При этом в связи со снижением концентрации водородного иона и соответственно HCO_3^- может произойти выпадение растворенного в воде CaCO_3 . Подобный процесс в настоящее время имеет место в некоторых теплых лагунах океанов.

А. И. Перельман, характеризуя явления гипергенной концентрации элементов, ввел понятие о *геохимических барьерах*. Под этим термином понимается резкое изменение физико-химических условий на путях миграции элементов,

Таблица 21

Геохимические барьеры

Тип барьера	Характеристика
Сорбционный	Типично гипергенный геохимический барьер; играет ведущую роль в осаждении микроэлементов из поверхностных и грунтовых вод
Кислотно-щелочной	Определяет выпадение из растворов железа, никеля и других металлов при встрече растворов с известняками, на границе слабокислых почвенных горизонтов с более глубокими горизонтами, обогащенными карбонатным материалом, при разбавлении кислых рудничных и болотных вод речными водами
<p>Окислительно-восстановительный:</p> <p>кислородный</p> <p>восстановительный сероводородный</p> <p>восстановительный глеевый</p>	<p>Резкое изменение окислительно-восстановительных условий влияет решающим образом на осаждение некоторых металлов на путях миграции в окружающей среде:</p> <p>возникает при встрече бедных кислородом грунтовых и болотных вод с богатыми кислородом поверхностными водами, играет ведущую роль в осаждении окислов железа и марганца в поверхностных водах, а совместно с ними сорбционным путем многих микроэлементов;</p> <p>вызывает осаждение большинства металлов в форме сульфидов;</p> <p>вызывает осаждение ряда анионогенных металлов, таких, как уран, ванадий, молибден</p>
Сульфатный и карбонатный	Возникают на фронте взаимодействия сульфатных и карбонатных вод с водами других типов, обогащенными кальцием, стронцием, барием; сопровождается огипсованием, целестинизацией
Испарительный	Образуется на участках интенсивного испарения грунтовых вод; сопровождается засолением, огипсованием и т. д.
Механический	Возникает в результате изменения скорости течения вод (или движения воздуха), сопровождаясь осаждением тяжелых минералов; играет ведущую роль при формировании россыпных месторождений

вызывающее осаждение последних. Так, роль «реакционного» барьера могут играть карбонатные породы, а также богатые известью почвы, которые, реагируя с мигрирующими растворами, являются осадителями ряда микроэлементов.

В условиях миграции элементов в окружающей среде ведущее значение приобретают выделенные А. И. Перельманом *адсорбционный* и *окислительно-восстановительный барьеры*, действие которых часто проявляется совместно. Адсорбционный барьер определяет осаждение на поверхности разного рода тонкодисперсных частиц положительно (осадители — глинистые частицы, различные органические коллоиды, торф и т. д.) и отрицательно (осадители — гидроокислы железа и алюминия и т. д.) заряженных ионов. В частности, выпадение тонкодисперсной фазы гидроокислов железа на окислительном барьере одновременно вызывает сорбцию и осаждение отрицательно заряженных комплексных ионов мышьяка, фосфора, урана, ванадия, бериллия и др.; в свою очередь, коагуляция органических коллоидов сопровождается сорбционным осаждением катионов меди, свинца, цинка и др. Концентрация перечисленных микроэлементов на сорбционном барьере, как уже отмечалось, происходит также в процессах просачивания растворов через глинистые и органические среды или через почвы и рыхлые отложения, обогащенные гумусом, гидроокислами железа и алюминия. Определение и изучение сорбционных барьеров вокруг источников загрязнения вод является важной задачей мероприятий по охране окружающей среды.

Восстановительный сероводородный барьер в зоне гипергенеза формируется в зонах контакта поверхностных и грунтовых окислительных или слабовосстановительных вод с гниющим органическим веществом, при встрече подобных вод с нефтяными залежами и т. д. Осаждение сульфидов тяжелых металлов и прежде всего пирита является характерным отличительным признаком восстановительного сероводородного барьера.

Как видно из табл. 21, появление в растворах даже значительных содержаний S^{2-} -иона приводит к полному выделению в твердую фазу присутствующих в растворе металлов (природные пресные воды содержат порядка 0,001—1,0 г/л Fe, Ni, Zn, Cu, Co, Cd, Hg).

Восстановительный глеевый барьер развивается в восстановительных условиях (окислительно-восстановительный потенциал от 0 до +0,4 В) при отсутствии сероводорода под действием грунтовых вод, не содержащих кислорода. Такие воды особенно характерны для таежных болот и влажных тропиков. Коллоидная миграция, типичная для глеевой обстановки, при повышении окислительного потенциала сопровождается выпадением гидроокислов железа и марганца и сорбционным осаждением большинства ионов микроэлементов, присутствовавших в растворах.

А. И. Перельман в зоне гипергенеза выделил также сульфатный, карбонатный и испарительный барьеры (см. табл. 21), которые по сравнению с рассмотренными выше имеют меньшее значение.

Роль геохимических барьеров приобретает исключительно важное значение при оценке особенностей распространения микроэлементов, техногенно засоряющих окружающую среду. Наличие сорбционного, кислотно-щелочного и окислительно-восстановительного барьеров в районе влияния источника

Таблица 22

Геохимическая классификация элементов по особенностям гипергенной миграции (по А. И. Перельману [222])

Воздушные мигранты	
<p>Активные (образуют химические соединения) O, B, C, N, I, Hg</p>	<p>Пассивные (не образуют химических соединений) Ar, He, Ne, Kr, Xe, Rn</p>
Водные мигранты	
Катиногенные элементы	Аниногенные элементы
<p><i>Очень подвижные</i> ($K_x = 10n - 100n$)</p>	
<p>C постоянной валентностью</p>	<p>Cl, Br</p>
<p>C переменной валентностью</p>	<p>S, F, B</p>
<p><i>Подвижные с постоянной валентностью</i> ($K_x = n - 10n$)</p>	
<p>Ca, Na, Mg, Sr, Ba</p>	
<p><i>Слабоподвижные</i> ($K_x = 0, n - n$)</p>	
<p>K, Ba, Rb, Li, Be, Cs</p>	<p>C постоянной валентностью</p>
<p>Tl</p>	<p>Si, P</p>
	<p>C переменной валентностью</p>
	<p>Ge, Sn, Sb, As</p>
<p><i>Подвижные и слабоподвижные в окислительной и глеевой обстановках</i> ($K_x = 0, n - n$) <i>и инертные в восстановительной обстановке</i> ($K_x < 0, n$), <i>осаждаются на сероводородном барьере</i></p>	
<p>Хорошо мигрируют в кислых водах окислительной и глеевой обстановок и осаждаются на щелочном барьере</p>	
<p>Zn, Cu, Ni, Pb, Cd</p>	
<p>Мигрируют и в кислых и в щелочных водах окислительной обстановки</p>	
<p>Hg, Ag</p>	
<p><i>Подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке</i> ($K_x = 0, n - n$) <i>и инертные в восстановительных (глеевой и сероводородной) обстановках, осаждаются на сероводородных и глеевых барьерах</i></p>	
	<p>V, Mo, Se, U, Re</p>
<p><i>Подвижные и слабоподвижные в восстановительной глеевой среде</i> ($K_x = 0, n - n$) <i>и инертные в окислительной и восстановительной сероводородной среде, осаждаются на кислородных и сероводородных барьерах</i></p>	
<p>Te, Mn, Co</p>	

Продолжение табл. 22

Водные мигранты

Малоподвижные в большинстве обстановок ($K_x = 0, n - 0,0 n$)

Слабая миграция с органическими комплексами, частично мигрируют в сильнокислой среде Al, Ti, Cr, Ce, Nd, Y, La, Ga, Th, Sc, Sm, Gd, Dy, Tb, Er, Tm, Ho, Eu, Yb, In, Lu, Bi	Слабая миграция с органическими комплексами, частично мигрируют в щелочной среде Zr, Nb, Ta, W, Hf, Te
--	---

Не образуют (или почти не образуют) химических соединений, характерно самородное состояние

Os, Pd, Ru, Pt, Au, Rh, Ir

Примечание. Жирным шрифтом выделены химические элементы, которые в повышенных концентрациях оказывают отрицательное влияние на окружающую среду.

загрязнения на гидросферу может явиться причиной появления опасных для окружающей среды химических аномалий даже в тех случаях, когда содержание биофобных* микроэлементов в водах значительно ниже предельно допустимой концентрации (ПДК).

Таким образом, кажущееся безвредным содержание подобных элементов в сточных водах может быть резко увеличено в осадках или почвах на определенном расстоянии от их источника, создавая угрозу для нормального развития и функционирования биосферы в этом районе. Накопления токсичных компонентов на геохимических барьерах, как показывают наблюдения, могут достигнуть опасного уровня в течение нескольких лет.

А. И. Перельман [224] предложил для характеристики водной миграции элементов использовать коэффициент водной миграции K_x , равный частному от деления содержания химического элемента x в минеральном остатке воды на его содержание в горных породах, дренируемых этими водами:

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{an_x},$$

где m_x — содержание элемента x в воде, мг/л; n_x — содержание элемента x в породе, %; a — минеральный остаток воды, мг/л. Являясь относительным показателем, K_x позволяет сравнивать интенсивность водной миграции всех геохимических элементов вне зависимости от их абсолютного содержания в горных породах. Геохимическая классификация элементов по особенностям гипергенной миграции, разработанная А. И. Перельманом (с незначительными дополнениями в отношении воздушных мигрантов), приведена в табл. 22. При пользовании этой таблицей следует иметь в виду, что в ней не учтена роль сорб-

* Биофобными называются химические элементы, оказывающие в той или иной форме отрицательное влияние на биосферу.

ции, которая, как отмечалось, является главным фактором, определяющим осаждение многих микроэлементов из поверхностных водных растворов.

Биологическая миграция химических элементов является исключительной особенностью окружающей среды.

Обычно выделяют три главные стадии цикла биогеохимической миграции: 1) разложение горных пород под влиянием биогенных факторов с образованием растворимых соединений ряда элементов (процесс, в общем имеющий весьма ограниченное значение); 2) извлечение из воздуха и водных растворов биогенных элементов, а также микроэлементов-примесей и накопление их в организме; 3) накопление, разложение и минерализация отмерших органических остатков. Каждая из перечисленных стадий характеризуется своими специфическими особенностями миграции, концентрации и рассеяния химических элементов, которые являются предметом изучения специальной отрасли геохимии — *биогеохимии*.

Находясь в непрерывном обмене с атмосферой и гидросферой (а через нее и с литосферой), живые организмы помимо комплекса обычных биогенных элементов O, H, C, N, Ca, Mg и др. накапливают разнообразные микроэлементы, набор которых зависит как от жизненных потребностей организма, так и от геохимических особенностей среды, с которой происходит обмен. Ниже приводится среднее содержание (в моль/га) живого вещества (главных компонентов) по А. Н. Штралер и А. Г. Штралер [335]:

H	1300 ⁰	Ca	18,9	Mg	8,2	Cl	2,8
C	6560	K	11,7	S	4,4	Na	1,6
O	6540	Si	8,6	Al	4,1	Fe	1,4
N	71,6			P	3,3	Mn	0,8

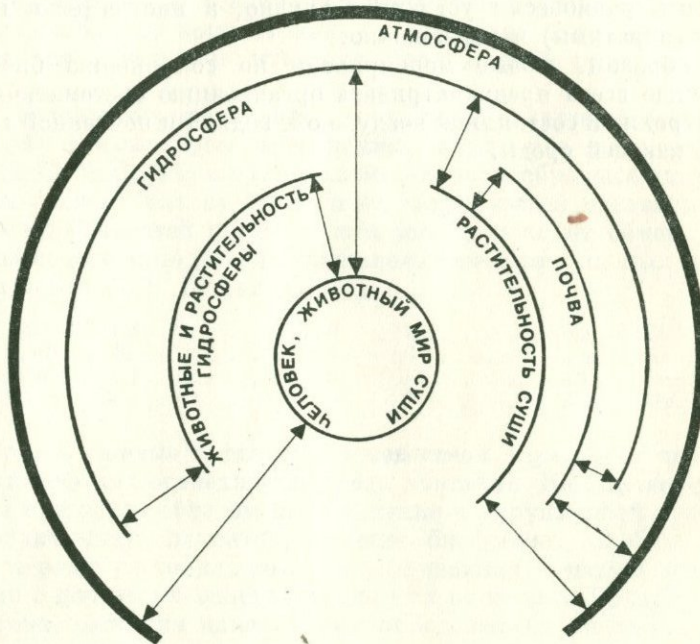
Таким образом, живые организмы в известной мере могут служить индикаторами геохимических особенностей среды обитания. Как правило, они чутко реагируют тем или иным образом на появление в окружающей среде аномальных концентраций микроэлементов, особенно биофобных. Особую роль с этой точки зрения играют растения, которые развиваются в тесном геохимическом взаимодействии с почвами и подстилающими их породами. Извлекая питающие растворы из почв, растения накапливают определенные микроэлементы и, отмирая, обогащают ими поверхностные почвенные горизонты. В результате многократного повторения биогенных циклов накопление микроэлементов в верхних горизонтах почв может быть достаточно значительным, что в ряде случаев позволяет по особенностям их распределения судить о специфике состава подстилающих пород и в частности о наличии в них необычно высоких концентраций тех или иных микроэлементов.

Являясь чуткими индикаторами геохимических особенностей окружающей среды, растения и животные в то же время представляют собой конечное звено химических превращений в цепи: литосфера — атмосфера — гидросфера — биосфера. Таким образом, экологические изменения в окружающей среде, как правило, регистрируют те или иные геохимические изменения, происшедшие или происходящие за пределами биосферы (в воздушной, водной средах, почвах) и являются их следствием.

Нарушение экологического равновесия в окружающей среде обычно отделено от периода формирования геохимической аномалии в воздухе, воде или почве определенным промежутком времени, в ряде случаев значительным. В этой связи появление нежелательных экологических сдвигов в биосфере, регистрируемых в конкретном районе или пункте, означает, что в одной или нескольких геохимических системах окружающей среды сформировались устойчивые геохимические аномалии. Причиной отрицательной реакции биосферы может также явиться кратковременное появление резко повышенных концентраций биофобных элементов или соединений в атмосфере или гидросфере. Как в первом, так и во втором случае причину далеко зашедшего нарушения экологического равновесия устранить трудно, а иногда (если геохимические изменения необратимы) и невозможно.

Таким образом, любые мероприятия по сохранению биосферы Земли должны прежде всего предусматривать организацию систематического наблюдения и контроля за состоянием воздушной, водной и почвенной геохимических систем окружающей среды.

АТМОСФЕРА



Атмосфера — газообразная оболочка Земли — является областью наиболее широкой миграции составляющих ее компонентов. Любые более или менее резкие изменения состава атмосферы, связанные с поступлением или уходом главных газовых составляющих, а также микрокомпонентов, распространяются вокруг земного шара со скоростью, значительной даже с точки зрения обычных человеческих измерений. Находясь в непрерывном обмене с биосферой, атмосфера является непосредственным (или через посредство гидросферы) поставщиком энергии для всего живого, не считая ничтожную часть микроскопических анаэробных живых существ. В этой связи атмосфера, без сомнения, должна быть отнесена к наиболее важной для жизни и в том числе для человечества составной части окружающей среды.

Глобальная роль атмосферы определяет особую ответственность всех государств за сохранение ее состава и предотвращение загрязнения воздушной среды, которое может отрицательно сказаться на развитии биосферы в целом. Удерживаясь гравитационным полем Земли, атмосфера имеет зональное строение. Нижняя, прилегающая к земной поверхности часть атмосферы до высоты 80 км носит название *гомосферы*. Плотность гомосферы уменьшается с высотой так, что 99% ее массы заключено между уровнем поверхности океана и высотой 29 км, однако ее химический состав (имеются в виду количественные отношения между газами) достаточно постоянен. Химический состав гомосферы в отношении главных газообразных компонентов приведен в табл. 23. Гомосфера, в свою очередь, подразделяется на три оболочки, различающиеся по характеру температурного режима. Нижняя из них, называемая *тропосферой*, имеет основное значение для жизни на Земле. Масса тропосферы оценивается в $5,13 \cdot 10^{21}$ г. Ее верхняя граница — тропопауза отделяет тропосферу от *стратосферы*. Тропопауза у полюсов располагается на высоте 8—10 км, а у экватора ее высота увеличивается до 17 км. Наблюдаются также сезонные колебания высоты тропопаузы. На уровне последней происходит резкий излом кривой изменения температуры с высотой. До тропопаузы она закономерно уменьшается по мере увеличения высоты, а выше нее в стратосфере наблюдается постепенное очень слабое увеличение температуры вплоть до стратопаузы (высота 50 км), где температура достигает почти 0° С. Выше стратосферы до высоты 80—90 км располагается верхний слой гомосферы — *мезосфера*, в пределах которого температура вновь уменьшается с высотой.

Оболочка атмосферы, располагающаяся над гомосферой, получила название *гетеросферы*. Она состоит из четырех газовых слоев различного химического состава. На высотах 90—200 км расположен *слой молекулярного азота*. За ним до высоты порядка 1100 км следует *слой атомарного кислорода*, в составе которого преобладают атомы кислорода. Далее, между 1100 и 3500 км, прослеживается *гелиевый слой*. Выше этого уровня он сменяется *водородным слоем*, в котором преимущественную роль играют атомы водорода. Условной границей водородного слоя считают высоту 10 000 км, четкой верхней границы он не имеет. В настоящей работе, посвященной геохимии окружающей среды, основное внимание будет уделено наиболее важной для биосферы зоне атмосферы — гомосфере и особенно ее нижнему слою — тропосфере.

Таблица 23

Состав атмосферы (гомосферы) Земли (без H₂O)

Элементы и соединения	Содержание		Общая масса, г
	об. %	вес. %	
<i>Главные компоненты</i>			
N ₂	78,084	75,51	3,865 · 10 ²¹
O ₂	20,946	23,15	1,184 · 10 ²¹
<i>Второстепенные компоненты</i>			
Ar	0,934	1,28	65,5 · 10 ¹⁸
CO ₂	0,033	0,046	2,33 · 10 ¹⁸
	99,997	99,986	
<i>Микрокомпоненты</i>			
Ne	182 · 10 ⁻⁵	125 · 10 ⁻⁵	63,6 · 10 ¹⁵
He	53 · 10 ⁻⁵	7,2 · 10 ⁻⁵	3,7 · 10 ¹⁵
Kr	12 · 10 ⁻⁵	29 · 10 ⁻⁵	14,6 · 10 ¹⁵
Xe	0,9 · 10 ⁻⁵	3,6 · 10 ⁻⁵	1,8 · 10 ¹⁵
H ₂	5 · 10 ⁻⁵	0,3 · 10 ⁻⁵	0,2 · 10 ¹⁵
<i>Ксенокомпоненты</i>			
CH ₄	15 · 10 ⁻⁵	9 · 10 ⁻⁵	4,3 · 10 ¹⁵
N ₂ O	5 · 10 ⁻⁵	7,6 · 10 ⁻⁵	4,0 · 10 ¹⁵
O ₃	4 · 10 ⁻⁵	6 · 10 ⁻⁵	3,1 · 10 ¹⁵
Rn	4,5 · 10 ⁻¹⁷	6 · 10 ⁻¹⁸	2,32 · 10 ²

Примечания. 1. Кроме указанных элементов в гомосфере Земли присутствуют (в мкг/м³): SO₂ 2; H₂S 3—30; F 0,05; Cl 1—5; Br 2; I 0,1; Hg 0,001—0,01; пары воды присутствуют в переменных количествах. 2. Содержание озона увеличивается с высотой.

Химический состав гомосферы определяется присутствием четырех главных компонентов, составляющих более 99,99% ее массы (см. табл. 23) — азота, кислорода, аргона и углекислого газа. Кроме того, постоянными газовыми составляющими атмосферы является также ряд *микрокомпонентов*, представленный главным образом редкими инертными газами и водородом. Кроме постоянных составных частей в атмосфере обычно присутствуют в переменных количествах *ксенокомпоненты*, являющиеся временными примесями, поступление которых обязано вулканической деятельности, жизнедеятельности биосферы, а также производственной и бытовой деятельности человека. Большая часть ксенокомпонентов атмосферы в повышенных концентрациях оказывает отрицательное влияние на развитие растительности и живых организмов и, таким образом, должна рассматриваться как *загрязнитель* окружающей среды. К числу ксенокомпонентов атмосферы относятся также поступающие

Таблица 24
Среднее содержание главных компонентов в дождевых водах, мгл⁻¹ [58 и 335]

Район	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	NO ₃ ⁻
Сев. Европа	2,05	0,35	0,39	1,42	3,47	2,19	—	—	—
США	0,90	0,23	—	—	1,13	2,02	—	—	—
Сев. Каролина и Вирджиния (США)	0,56	0,11	0,14	0,65	0,57	2,18	—	—	—
Менло-Парк (Калифорния, США)	2,0	0,25	0,37	0,79	3,43	1,39	4,0	0,29	—
Кэмп Гаттерас (Сев. Каролина, США)	4,5	0,2	—	0,4	6,5	0,9	—	—	1,0
Браунсвилл (Техас, США *)	22,3	1,0	—	6,5	22,0	5,3	—	—	1,8
Эли (Невада, США)	0,7	0,1	—	3,8	0,3	1,0	—	—	0,8
Колумбия (Монтана, США)	0,3	0,3	—	2,2	0,1	1,2	—	—	3,8
Бермудские о-ва	7,23	0,36	—	2,91	12,41	2,12	—	—	—
Юго-Восточная Австралия	2,46	0,39	0,50	1,20	4,43	—	—	—	—
Япония	1,1	0,26	0,36	0,97	1,1	1,5	—	0,83	—
Среднее для 11 районов (в скобках — по меньшему числу районов)	4,0	0,3	(0,35)	1,9	5,0	1,8	—	—	(1,9)

* Пункты опробования 0—1 км от берега океана.

в нее в результате различных процессов пылевые частицы, которые часто мигрируют в воздушной среде на большие расстояния.

По источнику образования атмосферные пылевые частицы можно разделить на пять категорий:

1) пылевые частицы, выдуваемые с континентов (по всей вероятности, их средний химический состав близок к составу лёсса);

2) пылевые частицы растворимых солей, выдуваемые с поверхности океанов и морей;

3) пыль вулканических извержений;

4) пылевые частицы взвешенного происхождения;

5) пылевые частицы антропогенного (техногенного) происхождения.

По имеющимся данным можно составить количественное представление о массе пылевых частиц, присутствующих в атмосфере. Р. Гаррелс и Ф. Маккензи [58] оценивают среднее количество пыли в 1 см³ значением 10⁻¹² см³. На всю массу тропосферы это составляет 0,105 · 10¹⁴ г пыли. Общее количество пыли, попадающей в Мировой океан из стратосферы и тропосферы, оценивается этими авторами значением 0,6 · 10¹⁴ г/год (в том числе 0,54 · 10¹⁴ г/год за счет пыльных бур).

Пылевые частицы взвешенного происхождения, представляющие собой частицы космической пыли железо-никелевого и оливин-пироксенового состава, по расчетам Дж. Т. Уоссона и др. [340], ежегодно выпадают на земную

Таблица 25

Средний состав атмосферных осадков Японии [261]

Элемент	Содержание, млн ⁻¹	Элемент	Содержание, млн ⁻¹
<i>Морского происхождения</i>		<i>Литогенного происхождения</i>	
Na	1,1	Si	0,83
K	0,26	Fe	0,23
Ca	0,97	Al	0,11
Mg	0,36	P	0,014
Sr	0,011	<i>Антропогенного происхождения *</i>	
Cl	1,1	As	0,0016
F	0,089	Cu	0,00083
I	0,0018	Zn	0,0042
SO ₄ —S	1,5	Mo	0,00006
		V	0,0014

* К. Суговара предположительно отнес эти элементы в группу компонентов литогенного происхождения, в то же время он отметил увеличивающуюся роль антропогенных факторов.

поверхность в количестве 10^{-7} г/см². Об элементах атмосферной пыли, имеющих морское происхождение, можно судить по разнице в составе дождевых вод, выпадающих вблизи и вдали от морей или океанов. Так, при удалении от океана на несколько сотен километров содержание хлоридов натрия и калия в дождевых осадках уменьшается в десять и более раз. Столь же резко уменьшается в дождевой воде концентрация такого типичного элемента моря, как иод. Представление о химическом составе дождевых вод дают табл. 24 и 25.

Сводные данные о количестве пылевых частиц, ежегодно поступающих в атмосферу в результате сжигания твердого и жидкого топлива, из дымовых труб различных металлургических и химических предприятий, цементных заводов и других производств, отсутствуют. По различным подсчетам оно составляет от 5 до 45% общего количества пыли, привносимой в атмосферу.

ГЛАВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ АТМОСФЕРЫ

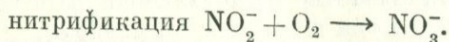
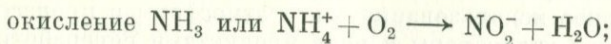
Азот. Это главный химический элемент гомосферы, имеющий огромное значение для развития жизни на нашей планете. Из $16 \cdot 10^{20}$ моль азота, присутствующих в земной коре, по расчетам К. Делвича [308], $2,7 \cdot 10^{20}$ моль находятся в виде N₂ в атмосфере, $0,014 \cdot 10^{20}$ моль растворено в океанических водах и $10,3 \cdot 10^{20}$ моль в той или иной форме заключены в горных породах литосферы.

Азот постоянно поступает в атмосферу из глубин Земли с вулканическими эманациями, которые содержат от первых единиц до нескольких десятков процентов молекулярного азота (в газах лав гавайских вулканов, например,

содержится 5,7 вес. % N_2). Еще более высокое содержание азота отмечается в газах горячих источников, получивших в связи с этим наименование азотных терм. В азотных fumarолах Везувия содержание азота достигает 98 вес. %.

Лишь около $0,0014 \cdot 10^{20}$ моль азота играют активную роль в круговороте этого элемента в биосфере, однако роль эта весьма важна. По данным А. Н. Штралер и А. Г. Штралер [335], из указанного количества $0,000094 \times 10^{20}$ моль азота заключено в живых организмах, $0,0012 \cdot 10^{20}$ моль содержится в разлагающейся живой материи, $10 \cdot 10^{15}$ моль в почвах и $7,1 \cdot 10^{15}$ моль в современных океанических морских осадках.

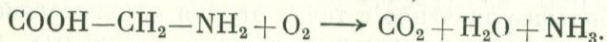
В биосфере происходят широкая аккумуляция и фиксация азота из воздуха различными группами микроорганизмов, заключающаяся в превращении молекулярного азота N_2 в NH_3 или NH_4^+ . Процесс этот идет с поглощением энергии. Другие группы бактерий участвуют в окислении NH_3 и NH_4^+ до нитрит-иона NO_2^- (Nitrosomonas) и далее до нитрат-иона NO_3^- (Nitrobacter) по общей схеме:



Оба процесса идут с выделением энергии.

Нитраты и нитриты, накапливающиеся таким образом в почве*, в свою очередь, ассимилируются растениями. При этом вновь происходит восстановление их до NH_3 , который затем используется при построении аминокислот. Животные, питаясь растениями, получают необходимый для их жизни азот непосредственно в виде аминокислот. Важнейшими азотсодержащими соединениями животных и растений являются белки, которые содержат до 18% азота. Ассимиляция и восстановление нитратов происходит с затратой энергии. Таким образом, органические соединения азота, входящие в состав живого вещества, могут рассматриваться как аккумуляторы энергии.

Помимо процессов накопления и связывания азота воздуха растениями в природе, правда, в более ограниченных масштабах, развивается и обратный процесс — денитрификация, осуществляемый в анаэробных условиях некоторыми видами бактерий. При этом процессе, также требующем затраты энергии, нитрат- или нитрит-ионы восстанавливаются до молекулярного азота или N_2O . Превращение развивается лишь в условиях резкого недостатка кислорода. Подсчитано, что в результате денитрификации с 1 га почв в атмосферу ежегодно поступает 50—60 кг азота [222]. Освобождение азота в виде NH_3 происходит также в результате разложения органических остатков, сопровождающегося окислением и распадом аминокислот. При этом выделяются углекислый газ и вода. Процесс идет с выделением энергии по следующей общей схеме (на примере разложения аминокислоты — глицина):



* О масштабах подобного накопления дают представление данные, приводимые В. В. Добровольским [94], который подсчитал, что в результате развития процессов фиксации азота на 1 га почвы в течение года образуется до 300 кг нитратов.

В отличие от биосферы, где миграция азота сопровождается образованием и распадом его соединений, для атмосферы образование окислов азота представляет собой хотя и закономерное, но редкое явление. Поскольку соединение азота с кислородом воздуха требует затраты значительной энергии, в атмосфере такого рода реакции происходят только при вспышке молнии. Таким образом, содержание NO_2 в тропосфере (NO в воздухе быстро окисляется до NO_2) прямо зависит от числа и интенсивности гроз. Об этом можно судить по вариациям содержания нитратов в дождевых водах районов с различным климатом. Максимальное содержание нитрат-иона (первые единицы миллиграмма на литр) отмечается в дождевых водах, богатых грозами тропических регионов, минимальное (десятые доли миллиграмма на литр и менее) — в осадках влажных районов умеренного климата.

С азотом связан ряд важных проблем, непосредственно касающихся состояния окружающей среды:

- 1) проблема загрязнения атмосферы окислами азота;
- 2) эксцессивное использование азота атмосферы в процессах техногенеза;
- 3) загрязнение гидросферы и почв продуктами переработки атмосферного азота.

Техногенное поступление окислов азота в тропосферу происходит при всех процессах сжигания твердого и жидкого топлива и для индустриально развитых стран измеряется десятками миллионов тонн в год. Повышая окислительную способность атмосферы и увеличивая кислотность метеорных осадков, а также содержание нитратов в водах районов загрязнения, аномальные концентрации окислов азота в воздухе могут повлечь нежелательные изменения развития экосистем, являясь отрицательным фактором для окружающей среды. В списке наиболее важных загрязнителей, рекомендуемых для международного контроля [328], окислы азота помещены на пятом месте.

Не менее, а может быть и более серьезную проблему для окружающей среды представляют извлечение и использование азота воздуха человеком для разнообразных промышленных и главным образом сельскохозяйственных нужд (азотные удобрения). В результате количество неактивного азота, извлекаемого из атмосферы и преобразуемого в активные соединения азота с кислородом и водородом, в конечном итоге превышает поступление его в атмосферу в результате денитрификации.

Как видно из табл. 26, ежегодный дефицит неактивного азота составляет $3,866 \cdot 10^{12}$ моль. Из этого количества $1,1 \cdot 10^{12}$ моль связывается ежегодно в результате сжигания различных видов топлива и $2,1 \cdot 10^{12}$ моль в процессе производства удобрений (по оценке 1968 г.). Даже при учетверении техногенной аккумуляции азота из воздуха (вполне вероятной, учитывая, что производство удобрений в мире удваивается примерно каждые шесть лет) человечеству в течение последующих 10—15 млн. лет вряд ли угрожает азотный голод. Гораздо большее значение с точки зрения окружающей среды представляет избыточный приток подвижных и легко усвояемых растительностью соединений азота (в виде удобрений) в гидросферу, а следовательно, и в биосферу. Последствия подобного притока усвояемого азота еще полностью не изучены. С одной стороны, увеличение питательно важных соединений азота

Таблица 26

Баланс азота в атмосфере [335]

Поступление в атмосферу	Содержание, 10^{12} моль/год	Аккумуляция в активных соединениях	Содержание, 10^{12} моль/год
Привнос вулканами и термами	0,014	Атмосферная фиксация при грозах	0,54
Биогенная денитрификация:		Биогенная аккумуляция:	
а) на материках	1,6	а) на материках	3,9
б) в океане	2,9	б) в океане	0,74
		Техногенная аккумуляция	3,2
Итого	+4,514		-8,38

в реках и озерах способствует развитию водорослей, которые служат пищей рыбам и другим животным, используемым человеком. С другой стороны, повышение концентрации азотсодержащих солей в водоемах способствует их *эвтрофикации**, т. е. истощению и без того весьма ограниченных ресурсов пресных вод. Серьезного изучения заслуживает вопрос выноса избыточного азота в океан и его влияние на развитие океанических экосистем.

Кислород. Запасы кислорода в атмосфере составляют порядка $4,5 \cdot 10^{20}$ моль. Единственным источником поступления кислорода в окружающую среду являются процессы фотосинтеза. Зеленые растения биосферы ежегодно выделяют в атмосферу около $4,67 \cdot 10^{17}$ г кислорода. Из этого количества 11,3% ($5,3 \cdot 10^{16}$ г) производят наземные растения и 88,7% ($4,14 \cdot 10^{17}$) водные растения [56]. Таким образом, растения и особенно растения океана играют исключительную роль в накоплении кислорода в атмосфере Земли. В процессах гипергенеза на поверхности земной коры происходит непрерывное связывание свободного кислорода атмосферы при окислении соединений закисного железа (с образованием окисного), соединений двухвалентного марганца (с образованием MnO_2), сульфидов (с образованием SO_4^{2-}), органических остатков и т. д.

Деятельность человека также в основном направлена на уменьшение количества кислорода в атмосфере. В связывании свободного кислорода воздуха заключается сущность сжигания любого органического топлива. Ежегодно человеком в процессе сжигания топлива из атмосферы извлекается около $9 \cdot 10^{15}$ г кислорода, что составляет почти 2% его количества, вырабатываемого за этот период растениями биосферы. Отрицательное влияние деятельности человека на развитие лесов также вносит ощутимый «вклад» в уменьшение поступления кислорода в атмосферу вследствие фотосинтеза. Хотя эта

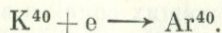
* Эвтрофикация — «старение» водоемов, сопровождающееся заметным снижением содержания кислорода в воде. Дословно: эв — хорошо (греч.); трофе — питание (греч.), т. е. пересыщение питательными веществами.

отрицательная роль человека в некоторой степени компенсируется орошением и сельскохозяйственным озеленением засушливых земель, однако масштабы этих процессов до настоящего времени несоизмеримы.

Следует также учитывать, что оголение земель в результате урбанизации и индустриализации ведет к ускорению процессов окисления почв и верхнего слоя коренных пород. Широкое развитие получают процессы окисления произведенных человеком металлов (главным образом железа) и других промышленных продуктов. По имеющимся данным, в США (в 1966 г.) потребление кислорода превысило его поступление в атмосферу с территории страны почти на 70% [335]. Учитывая, что главным поставщиком кислорода в атмосферу является океан, охрана окружающей среды в океане, в том числе фитопланктона, играет особую роль для сохранения нормальных условий развития биосферы.

ВТОРОСТЕПЕННЫЕ КОМПОНЕНТЫ АТМОСФЕРЫ

Аргон. Это наиболее распространенный инертный газ атмосферы, который почти полностью имеет радиогенное происхождение и образуется в результате распада радиоактивного изотопа калия-40 по схеме



Период полураспада K^{40} , который составляет 0,0119% природного калия, равен 1,3 млрд. лет. Таким образом, поступление аргона в воздушную оболочку Земли из литосферы происходит постоянно. Изотопный состав аргона земной атмосферы следующий: Ar^{40} 96,6%; Ar^{38} 0,063%; Ar^{36} 0,337%.

Углекислый газ. В атмосфере содержится $58 \cdot 10^{15}$ моль углерода в составе углекислого газа. В отличие от кислорода, основная масса которого заключена в атмосфере, лишь около 2% свободного CO_2 находится в газообразном состоянии в воздухе. Оставшиеся 98% углекислого газа ($2943 \cdot 10^{15}$ моль углерода) растворены в гидросфере и, таким образом, заключены в Мировом океане [303].

Зеленые растения в процессе фотосинтеза накапливают углерод из воздуха, превращая углекислый газ в сложные углеводороды, имеющие общую формулу $-CHON-$. Этот восстановительный процесс сопровождается поглощением (накоплением) энергии. По подсчетам Б. Болина, $2,1 \cdot 10^{15}$ моль углерода в виде углекислого газа ежегодно поглощается наземной растительностью из атмосферы. В итоге менее чем за 28 лет процессы фотосинтеза полностью потребляют количество углекислого газа, содержащегося в атмосфере. В результате дыхания происходит обратный процесс — окисление фиксированного в живом веществе углерода в углекислый газ, который вновь поступает в тропосферу. Процесс идет с выделением энергии. Таким образом, осуществляется известный биологический цикл углерода в окружающей среде, который схематично может быть изображен следующей схемой:



В. И. Вернадский называл этот равновесный цикл *жизненным*: $CO_2 \rightleftharpoons \rightleftharpoons$ живое вещество.

Органическое вещество, являющееся аккумулятором солнечной энергии, в определенных условиях после гибели растений и живых организмов может быть преобразовано в ископаемые, обогащенные углеродом, твердые и жидкие органические продукты, концентрирующие энергию, аккумулярованную живым веществом. Эти продукты — каменный уголь и нефть — являются в настоящее время главной энергетической базой человеческого общества и уже в течение ряда столетий повсеместно используются в качестве горючих полезных ископаемых. Образование последних происходило в результате захоронения органических остатков в осадочных породах, что преграждало доступ к ним свободного кислорода. В противном случае в процессе разложения весь углерод органического вещества был бы окислен до CO_2 .

Особенно благоприятные условия для захоронения отмерших растительных остатков существовали в девонском и каменноугольном периодах палеозойской эры. С отложениями этого возраста на земном шаре связаны особенно крупные месторождения каменных углей. Таким образом, энергия, используемая человеком при сжигании этих углей, была аккумулярована растениями в процессе фотосинтеза от 270 до 400 млн. лет назад. Захоронение органических остатков в течение геологического времени сохранило в атмосфере значительное количество кислорода. На важную геохимическую роль захоронения углерода для формирования кислородной атмосферы земного шара указывал еще В. И. Вернадский. По данным Б. Болина [303], в горючих полезных ископаемых заключено $830 \cdot 10^{15}$ моль углерода, что во много раз превышает количество углерода, связанного с живым веществом (около $39 \cdot 10^{15}$ моль).

Однако в последнее столетие человек с поразительной быстротой использует горючие ископаемые, которые накапливались в земной коре в течение сотен миллионов лет. В процессе их сжигания происходит окисление органического углерода до CO_2 . Ежегодно, таким образом, в атмосферу выводится порядка $0,42 \cdot 10^{15}$ моль углерода. Столь значительные поступления техногенного углекислого газа в течение последнего столетия существенно увеличили его содержание в атмосфере (см. рис. 5). Экспоненциальная кривая роста потребления ископаемого топлива позволяет рассчитать быстрое увеличение содержания углекислого газа в атмосфере и в последующие десятилетия, если приращение роста потребления будет сохраняться на установившемся уровне. Подсчеты показывают, что увеличение содержания углекислого газа в атмосфере за последние 110 лет соответствует лишь 40—50% CO_2 , поступившего за этот период в воздух в результате сжигания каменного угля, нефти и газа. Другая половина техногенного CO_2 была поглощена океаном, в какой-то мере растениями и т. д.

Эффект воздействия растущей концентрации CO_2 в атмосфере на окружающую среду в течение длительного времени обсуждается специалистами. Главную заботу при этом вызывает способность углекислого газа к абсорбции длинноволнового излучения, что может привести к так называемому *парниковому эффекту*, следствием которого должно быть постепенное потепление климата. При существующих масштабах накопления CO_2 расчетный уровень потепления составляет 2°C . Если такое потепление произойдет в действительности, то результатом его явится частичное таяние льда в Антарктике и Грен-

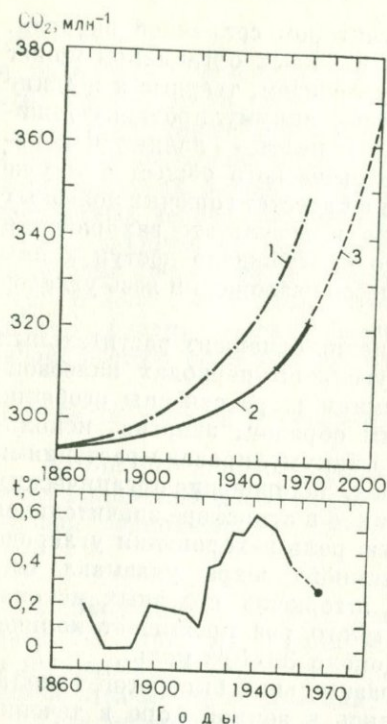


Рис. 6. Увеличение содержания углекислого газа в атмосфере с 1860 г. и расчетная его эволюция до 2000 г. (по Л. Мачта, 1971 г.). Для сравнения приводится кривая изменения температуры для областей 0—80° с. ш. (по Дж. Митчелу, 1970 г.)

1 — кривая, основанная на количестве сожженного топлива; 2 — фактическая; 3 — предсказанная

(при условии увеличения известных промышленных запасов в пять раз) хватит на 150 лет, а нефти и газа соответственно на 50 и 49 лет. Таким образом, после 2020 г. следует ожидать резкого уменьшения поступления техногенного CO₂ в атмосферу. В последующие несколько тысяч лет в результате регулирующего воздействия океана содержание углекислого газа в атмосфере будет понижено до уровня, соответствующего природному равновесию. Подсчеты Д. Г. Мидоуз и др. вызывают возражение у ряда исследователей, однако они характеризуют общую тенденцию развития техники и свидетельствуют, что время, когда человечество будет вынуждено сменить современную энергетическую базу на принципиально иную, уже не столь далеко.

ландии, а также высокогорных ледников. Вызванное этим незначительное повышение уровня Мирового океана все же приведет к затоплению огромных низменных областей, в настоящее время густонаселенных, и т. д. Можно назвать и еще ряд угрожающих последствий парникового эффекта для окружающей среды, однако пока расчетные данные не подтверждаются динамикой изменения средней температуры на Земле за последнее столетие. Если с 1880 по 1940 г. на земном шаре действительно имело место потепление (причина которого, кстати, очень дискуссионна), то после 1940 г. наступило похолодание и за 30 лет средняя температура понизилась на 0,3° С. Это понижение температуры, как видно из кривой на рис. 6, приходится как раз на период наиболее быстрого увеличения содержания CO₂ в атмосфере. Таким образом, изменение климата на Земле, по всей вероятности, определяется сложным комплексом причин, в числе которых накопление CO₂ следует рассматривать и учитывать лишь как частный фактор.

При переходе человечества на использование иных видов энергии (ядерной, солнечной, геотермальной и т. д.) приток CO₂ в атмосферу резко сократится. При скорости сжигания ископаемого топлива, составляющей половину скорости в 1870—1970 гг. (или 1/4 современной скорости), заметного накопления углекислого газа в воздухе (учитывая регулирующую роль океана) уже происходить не будет. По данным Д. Г. Мидоуз и др. [336], при сохранении существующих темпов роста потребления ископаемого топлива запасов каменного угля на Земле

Имеется и другой путь оценки влияния сжигания горючих полезных ископаемых на увеличение содержания CO_2 в атмосфере. По данным Геологической службы США, промышленные запасы каменного угля на земном шаре составляют 7640 млрд. т ($7,64 \cdot 10^{18}$ г). Среднее содержание углерода в них установить довольно сложно в связи со значительными его колебаниями в различных типах углей (бурый уголь — лигнит 38%, каменный уголь 65%, антрацит 96%). Если принять 70% за среднее содержание углерода в каменных углях, то его общее количество в этой группе горючих полезных ископаемых составит $5,35 \cdot 10^{18}$ г. Если допустить, что все это количество углей будет полностью сожжено и углерод окислен до состояния углекислого газа, то для этого потребуется $16,7 \cdot 10^{18}$ г кислорода, т. е. всего 1,4% общего количества кислорода атмосферы. Таким образом, даже при возрастании общих запасов каменных углей в пять раз количество потребного для их сжигания кислорода составит всего 7% атмосферного кислорода.

Сжиганием $5,35 \cdot 10^{18}$ г углерода каменных углей будет произведено $19,6 \times 10^{18}$ CO_2 . Если интенсивность поступления CO_2 в атмосферу не увеличится и по аналогии с тем, что происходило до сих пор, около 50% углекислого газа будет адсорбировано океаном и другими поглотителями CO_2 , то и в этом случае количество углекислого газа, который поступит в атмосферу, в 4,2 раза превысит количество, присутствующее в ней в настоящее время. При этом содержание CO_2 в воздухе будет более 0,2 вес. %.

В этом ориентировочном расчете не приняты во внимание вероятное увеличение промышленных запасов каменных углей за последующее столетие в результате открытия и освоения новых месторождений, а также доля использования каменных углей для нужд химической промышленности, не сопровождающихся полным окислением углерода до CO_2 . Однако расчет дает представление о возможных масштабах роста содержания CO_2 в атмосфере, позволяя оценить вероятные последствия этого процесса.

МИКРОКОМПОНЕНТЫ АТМОСФЕРЫ

Редкие инертные газы (неон, криптон, гелий, ксенон, радон). Инертные газы в условиях атмосферы Земли и в биосфере не вступают в какие-либо химические реакции, полностью оправдывая свое название. Наиболее распространенный из них — аргон — по массе составляет более 1% атмосферы, а наименее распространенный — радон — всего $6 \cdot 10^{-18}$ %.

Происхождение основной массы неона Ne^{20} в атмосфере остается не вполне ясным. Ne^{20} является самым распространенным, стабильным изотопом атмосферного неона (90,92%). По всей вероятности, он освобождается и поступает в атмосферу в процессе разрушения магматических горных пород, а также из вулканических источников. Два других стабильных изотопа Ne^{21} (0,257%) и Ne^{22} (8,82%), судя по имеющимся данным, имеют радиогенное происхождение. Считается, что основная масса неона в связи с легкостью этого газа (неон в 1,5 раза легче воздуха) была потеряна атмосферой на ранних стадиях геологической эволюции Земли.

Криптон и ксенон — весьма редкие инертные газы, находящиеся в атмосфере в состоянии крайнего рассеяния (см. табл. 23). Они поступают в атмосферу с вулканическими эманациями и газами термальных источников.

Гелий — наиболее легкий из инертных газов, являющийся конечным продуктом радиоактивного распада урана и тория. Каждый грамм урана, рассеянного в горных породах, в течение года выделяет $1,16 \cdot 10^{-7}$ мл гелия, каждый грамм тория соответственно $2,43 \cdot 10^{-8}$ мл. В отличие от прочих инертных газов гелий, несмотря на крайне низкое его содержание в атмосфере, в ряде случаев накапливается в литосфере в значительных количествах, играя заметную роль в составе рудничных газов, а также в природных газах, богатых азотом. Обогащены гелием и газы некоторых термальных источников. Количество гелия, поступившего в атмосферу в процессе геологической эволюции литосферы, должно быть значительно больше его количества, присутствующего в настоящее время в тропосфере и стратосфере. В этой связи был сделан вывод о непрерывном уходе (диссипации) гелия из атмосферы Земли в космическое пространство. В космосе и атмосфере Солнца гелий в отличие от атмосферы Земли является вслед за водородом наиболее распространенным элементом.

Радон — радиоактивный инертный газ — вследствие своей недолговечности не является постоянным компонентом атмосферы и поэтому рассматривается в группе ксенокомпонентов атмосферы.

Водород. Содержание свободного водорода в атмосфере ничтожно (см. табл. 23). Его источником являются вулканические процессы, многие магматические и осадочные породы, а также некоторые биогенные процессы, идущие при участии водородообразующих бактерий.

В атмосфере водород неустойчив и легко соединяется с кислородом. Таким образом, его относительно постоянное на данный геологический период содержание в атмосфере может рассматриваться как динамическое равновесие, определяемое физико-химическими и гравитационными факторами. Большинство исследователей признает возможность ухода (диссипации) атомов водорода за пределы атмосферы в космическое пространство.

Из числа изотопов водорода в атмосфере присутствует *третий* H^3 — Т (период полураспада 12,262 лет), количество которого измеряется значением $4 \cdot 10^{-15}$ ат. %. Тритий образуется естественным путем в верхних слоях атмосферы в результате бомбардировки атомов азота нейтронами космических лучей по схеме $\text{N}^{14} + n \rightarrow \text{C}^{12} + \text{T}$. Образование трития имеет место также при ядерных взрывах в атмосфере. Однако в связи с запрещением испытаний атомного оружия в атмосфере количество техногенного трития, имеющего сравнительно короткий период полураспада (12,262 лет), в атмосфере значительно уменьшилось.

КСЕНОКОМПОНЕНТЫ АТМОСФЕРЫ, ВКЛЮЧАЯ АНТРОПОГЕННЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ

Метан и другие газообразные углероды. Незначительное количество метана CH_4 постоянно отмечается в земной атмосфере (см. табл. 23). Он образуется в процессе разложения органического вещества при условии недостатка

кислорода в почвах, особенно в болотах (болотный газ) и захороненных осадках. Процесс преобразования захороненного органического вещества в каменные угли и жидкие углеводороды сопровождается отделением значительного количества метана. Так, метан составляет около 90% массы газа в его месторождениях. В газах нефтяных месторождений в среднем содержится 75,5% метана, еще больше его в газах угольных месторождений, которые в ряде случаев почти нацело представлены метаном (в среднем 96%). Поступление метана из осадочных толщ, газовых, нефтяных и угольных месторождений, а также из разлагающихся в восстановительных условиях органических остатков является естественным источником этого наиболее простого углеводорода в атмосфере. Некоторая часть метана в биосфере окисляется особыми видами бактерий до углекислого газа и воды по схеме: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; однако какая-либо количественная оценка этого процесса в настоящее время отсутствует.

Содержание более тяжелых, чем метан, газообразных углеводородов (этана, пропана и др.) в тропосфере ничтожно и практически не поддается определению. Тяжелыми углеводородами обогащены газы нефтяных месторождений (17%), в то время как в месторождениях газа среднее содержание тяжелых углеводородов в среднем составляет около 3%.

Источником техногенных газообразных углеводородов в окружающей среде в основном являются двигатели внутреннего сгорания, в выхлопных газах которых преимущественно содержатся предельные углеводороды. По оценке Совета по качеству окружающей среды США, в 1968 г. в Соединенных Штатах было выброшено в воздух 29 млн. т газообразных углеводородов.

Максимально допустимая концентрация в воздухе пентана и гексана — токсических компонентов выхлопных газов — по данным проведенных в СССР исследований составляет 3 мг/м³.

Оксись углерода. В отличие от углекислого газа CO_2 , являющегося вместе с кислородом основой жизни на Земле, окись углерода CO не характерна для природных процессов в окружающей среде. Обладая токсическими свойствами, окись углерода отрицательно действует на живые организмы. Концентрации CO , превышающие 10 мг на 1 м³ воздуха, опасны для здоровья человека.

Появление окиси углерода в тропосфере является полностью следствием деятельности человека, если исключить образование некоторого количества ее во время лесных пожаров. В этой связи содержание окиси углерода в воздухе может служить объективным показателем степени его загрязненности. Проведенные в США наблюдения показали, что в 1968 г. в тропосферу (в масштабе этой страны) поступило 91 млн. т окиси углерода. Большая часть этого количества (58,2 млн. т) явилась продуктом неполного сгорания (окисления) жидкого топлива в двигателях внутреннего сгорания автомобилей и других транспортных средств. Около 9 млн. т CO было выброшено в воздух промышленными предприятиями различного рода, около 7 млн. т — вследствие преобразования разнообразных твердых отходов и 15,5 млн. т — в результате лесных и иных пожаров [329].

Исходя из годового потребления жидкого топлива различными странами, поступление техногенной окиси углерода в тропосферу может быть оценено в 230 млн. т/год (из расчета на 1968 г.).

Содержание окиси углерода в воздухе уже в настоящее время в ряде крупных городов (Нью-Йорк, Лос-Анджелес, Токио и др.) представляет угрозу для здоровья людей, особенно в жаркие и безветренные периоды года. В Нью-Йорке, например, общее дневное поступление CO составляет 4140 т (данные 1968 г.), а содержание CO в воздухе в дневные часы достигает 15 млн^{-1} [315].

Сероводород. Поступление незначительных количеств природного сероводорода H_2S в атмосферу в основном обусловлено процессами бактериального разложения органического вещества в условиях резкого недостатка кислорода. Некоторое количество H_2S выбрасывается в атмосферу вместе с другими газами в результате вулканических процессов, а также поступает на поверхность с термальными источниками.

Бактерии-десульфуризаторы, участвующие в процессах разложения органического вещества, проходящих без доступа воздуха, восстанавливают присутствующий в органических остатках сульфат-ион до S^{2-} . При этом отобранный у сульфат-иона кислород используется для дальнейшего окисления органического вещества. Бактерии этой группы могут использовать в пищу не только разлагающиеся остатки растений и животных, но также и ископаемые углеводороды — различные битумы, нефть и т. д. По подсчетам [335], количество сероводорода, ежегодно выделяемого в результате деятельности бактерий-десульфуризаторов, измеряется (в расчете на серу) в $4,2 \cdot 10^{12}$ моль. Из них лишь $1,0 \cdot 10^{12}$ моль поступает с континентов, а остальная часть ($3,2 \cdot 10^{12}$ моль) поставляется океанами.

В тропосфере сероводород неустойчив и в результате реакции с кислородом воздуха преобразуется в SO_2 . Хотя эта реакция в изолированных условиях протекает достаточно медленно, однако присутствие в тропосфере аэрозолей и мельчайших капелек воды резко ускоряет ее прохождение.

Повышенные концентрации H_2S в воздухе представляют опасность для здоровья и даже жизни живых существ, в том числе и человека. В этой связи промышленные источники, выделяющие в составе отходов H_2S , должны строго контролироваться. К их числу относятся ряд химических производств, в том числе процессы переработки каменных углей, осуществляемые без доступа воздуха, и т. д.

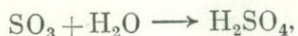
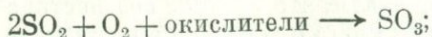
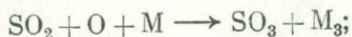
Сернистый газ. Содержание природного SO_2 в атмосфере ничтожно (см. табл. 23), его источниками являются вулканические процессы и окисление в воздухе сероводорода, поступающего в результате жизнедеятельности бактерий-десульфуризаторов. Незначительные количества SO_2 выделяются в воздух также в результате окисления с поверхности рудных месторождений, содержащих сульфиды. Как отмечает Мак Карти [324], в почвенном воздухе над месторождениями сульфидных руд содержание сернистого газа составляет 25—50 частей на миллиард при фоновой концентрации от 2 до 10 частей на миллиард. Таким образом, источники природного SO_2 ограничены в масштабах. Однако поступление в тропосферу значительных количеств техногенного сернистого газа уже в настоящее время представляет одну из наиболее серьезных проблем загрязнения окружающей среды.

По данным М. Койде и Э. Гольдберга (Скрипсовский институт, США), анализы полярного льда свидетельствуют о том, что в атмосферу Земли в ре-

зультате сжигания угля и нефти выбрасывается почти столько же серы, сколько ее освобождается при распаде природных органических соединений, а также поступает с вулканическими процессами. Несколько меньшую цифру дают А. Н. Штралер и А. Г. Штралер, оценивающие выброс техногенной серы в воздух при сжигании твердого и жидкого топлива в $2,5 \cdot 10^{12}$ моль/год (поступление вулканических SO_2 и H_2S , а также сероводорода при разложении органики соответственно оцениваются ими в 0,03 и $4,2 \cdot 10^{12}$ моль/год серы). Подобные количества, может быть, и не представляли бы существенной угрозы для окружающей среды, если бы они поступали в атмосферу с поверхности земного шара равномерно, а не концентрировались в локальных пунктах (городах, районах промышленных комплексов), которые представляют собой области с максимальной плотностью населения.

По данным А. А. Колодяжной [152], лишь в результате сжигания каменного угля в атмосферу ежегодно поступает 20 млн. т SO_2 . Исходя из современных масштабов потребления угля (около 3 млрд. т в год), приведенная оценка должна быть по крайней мере утроена*. К этой цифре следует прибавить еще около 6 млн. т SO_2 , выбрасываемого в воздух при процессах металлургического передела сульфидных руд (см. гл. I), а также значительные количества сернистого газа, образуемого при использовании нефти в качестве топлива. Эти подсчеты, естественно, носят ориентировочный характер, однако они дают ясное представление о возможных масштабах локального загрязнения тропосферы в районах действующих тепловых электростанций, предприятий и в крупных населенных пунктах. Как сообщает А. И. Перельман [222], на участке одной из электростанций содержание SO_2 в атмосферном воздухе составляло 33 мг на 1 м^3 воздуха, а на расстоянии 2,5 км $3,8 \text{ мг/м}^3$. Еще более высокие концентрации SO_2 в воздухе отмечались в районах действующих предприятий цветной металлургии, перерабатывающих сульфидные руды.

Присутствие SO_2 в атмосфере оказывает не только прямое отрицательное влияние на жизнедеятельность животных и растений. Взаимодействуя с кислородом воздуха, SO_2 преобразуется в крайне реакционноспособный SO_3 , который с водой атмосферы дает серную кислоту. Разрушительные свойства последней общеизвестны. Реакция окисления сернистого газа до SO_3 осуществляется по следующим схемам:



где M — любая молекула газа. Первая реакция требует одновременного столкновения молекулы SO_2 , атомарного кислорода и любой другой газообразной молекулы, которая служит для отвода образуемой в процессе столкновения и реакции энергии. Иначе процесс сейчас же пойдет в обратном направлении и SO_3 вновь будет преобразован в SO_2 с отщеплением атома кислорода. Особенно благоприятные условия для прохождения этой реакции существуют

* Каменные угли обычно содержат 1—3% серы [315].

в пределах озонового слоя атмосферы, где атомарный кислород непрерывно генерируется в процессе распада молекул озона на O и O_2 . В результате в стратосфере на высоте порядка 18 км существует слой с повышенной концентрацией H_2SO_4 , поскольку SO_3 легко соединяется с присутствующей в атмосфере H_2O .

Вторая реакция для быстрого осуществления требует присутствия окислителей. Последние всегда накапливаются в воздухе, загрязненном в результате производственной деятельности человека. Таким образом, окисление SO_2 до SO_3 с последующим образованием серной кислоты особенно интенсивно происходит в атмосфере городов и в районах промышленных предприятий.

Высокая растворимость H_2SO_4 , образующейся в результате окисления сернистого газа, в воде определяет быстрое удаление серной кислоты из атмосферы с дождями. В результате проблема загрязнения атмосферы сернистым газом слилась с проблемой «кислых дождей», изливающихся над территорией Европы и Северной Америки в течение последних трех десятилетий. Водородный показатель рН выпадающей дождевой воды при этом вместо нормального 6 уменьшается до 5 и даже ниже 4, что свидетельствует об увеличении концентрации водородных ионов на два-три порядка. С каждым годом отмечается увеличение площади, покрываемой «кислыми дождями» с рН менее 4,5. Об интенсивности этих сернокислых дождей можно судить по имеющимся отрывочным данным о годовой сумме SO_3 , выпадающей на единицу площади. Например, для района Ротамстед (Англия) это количество 20 лет назад составляло 19,433 г SO_3 на каждый гектар площади [323]. Учитывая, что за последнее десятилетие выбросы техногенного SO_2 в атмосферу резко увеличились, приведенная цифра для промышленно развитой страны в настоящее время может рассматриваться как минимальная.

Возможные экологические последствия столь резкого окисления дождевых вод пока еще не вполне ясны. Беспокойство экологов, в частности, вызывает влияние кислых дождевых вод на растительность, связанное с интенсивным выщелачиванием почв. Было зафиксировано также резко отрицательное воздействие увеличения кислотности речной и озерной воды на рыбную фауну в Норвегии. Однако отрицательное воздействие сернокислых дождей выходит за рамки биосферы, проявляясь, в частности, в заметном увеличении скорости коррозии металлических конструкций. Исследования по программе «Здоровье населения и система наблюдений за окружающей средой», выполнявшиеся в рамках ООН [328], показали, что вредное воздействие на здоровье населения в большей мере оказывают присутствующие в воздухе сульфаты, чем сернистый газ, не окисленный еще до состояния SO_4^{2-} .

При оценке роли техногенного сульфат-иона в атмосфере нужно учитывать, что в районах, прилегающих к океану, имеет место выдувание солей морской воды, в том числе сульфатов, в тропосферу, что сказывается на естественном увеличении содержания сульфат-иона в воздухе и дождевых водах (см. табл. 28)*. А. Н. Штралер и А. Г. Штралер [335] оценивают годовое поступление выдуваемых из океана сульфатов в тропосферу величиной $2,0 \cdot 10^{12}$ моль серы. По

* Уровень концентрации сульфат-иона в воздухе, а также в прибрежно-морских и океанических районах обычно считается полезным для здоровья человека.

Таблица 27

Круговорот серы в окружающей среде [335]

Поступление в атмосферу	Содержание, 10^{12} моль/год	Удаление из атмосферы	Содержание, 10^{12} моль/год
Вулканическая деятельность	0,03	С осадками на сушу	4,0
Бактериальная десульфуризация:		В том числе поступление в гидросферу континентов	0,44
с континентов	1,0	С осадками в океан	3,4
из океанов	3,2	В том числе водный сток с континентов	3,1
Выдувание сульфатов из океанов и морей	2,0	Из них осаждение в океанах SO_4^{2-}	0,44
Сжигание твердого и жидкого топлива	2,5	Усвоение растениями	1,2
Итого:			
с континентов	3,53	а) на континенты	5,2
из океана	5,2	б) в океаны	3,4
Всего	8,73		8,6

их данным, с осадками на поверхность нашей планеты в составе SO_2 и SO_4^{2-} ежегодно выпадает $7,4 \cdot 10^{12}$ моль серы ($4,0 \cdot 10^{12}$ из них на континенты), и, кроме того, $1,2 \cdot 10^{12}$ моль серы в этих же соединениях ежегодно поглощается из воздуха растениями.

Анализ имеющихся данных о круговороте серы в окружающей среде (табл. 27) свидетельствует, что выброс техногенного сернистого газа в атмосферу составляет 30% общего поступления серы в атмосферу (в таблице не учтены выбросы SO_2 в атмосферу предприятиями цветной металлургии). Эти 30% представляют ежегодное пополнение общего количества активных форм серы, участвующих в ее кругообороте в окружающей среде. Если учесть, что потери активной серы континентами составляют лишь $1,0 \cdot 10^{12}$ моль/год (за счет ухода в атмосферу H_2S в процессах бактериальной десульфуризации), то ежегодный прирост количества активной серы в форме SO_4^{2-} на континентах составляет порядка $1,54 \cdot 10^{12}$ моль/год (без учета поступления техногенного SO_4^{2-} из отходов переработки сульфидных руд). Этот избыток серной кислоты, кроме той части сульфат-иона, которая связывается в процессах миграции в слаборастворимых соединениях (преимущественно в гипсе), определяет окисление поверхностных и грунтовых вод континентов, масштабы которого еще подлежат оценке.

Прирост количества активной серы в океане (за счет SO_4^{2-}) оценивается в $1,0 \cdot 10^{12}$ моль/год, что составляет менее $3 \cdot 10^{-6}\%$ общего количества серы в океанической воде. Таким образом, загрязнение атмосферы техногенным SO_2 , по всей вероятности, не окажет сколько-нибудь заметного влияния на

состояние окружающей среды в океане в пределах длительного промежутка времени, в течение которого человеком будут использованы все запасы горючих полезных ископаемых и сульфидных руд цветных металлов.

Галоиды. О распространении галоидов в атмосфере имеется очень мало данных. Исключением является хлор, присутствие которого в атмосфере находит отражение в варьирующих содержаниях хлор-иона в дождевых водах. Помимо ничтожной доли хлора, которая поступает в атмосферу с вулканическими газами, содержащими десятые доли процента этого элемента, весь хлор атмосферы является составной частью хлоридов, выдуваемых ветром с поверхности морей и океана, и в меньшей степени из засоленных почв. Из табл. 24 видно резкое увеличение содержания хлор-иона в районах, прилегающих к океану.

Присутствие *фтора* в атмосфере ничтожно (см. табл. 23). Некоторое увеличение его содержания (в два — четыре раза превышающее геохимический фон) отмечалось в воздухе над рудными месторождениями, содержащими минералы фтора [324]. Освобождение фтор-иона в данном случае, вероятно, является следствием взаимодействия серной кислоты, образующейся при окислении пирита с наиболее распространенным минералом фтора — флюоритом CaF_2 . Техногенное загрязнение воздуха газообразными соединениями фтора HF и SiF_4 обычно отмечается в радиусе нескольких километров от алюминиевых заводов и предприятий по производству суперфосфата. Содержание 1 млрд⁻¹ фтора в воздухе губительно действует на некоторые растения. Предельно допустимыми максимальными концентрациями фтор-иона в воздухе являются 0,02 мг/м³ (разовая) и 0,005 мг/м³ (среднесуточная).

Еще более скудные сведения имеются по распространенности в атмосфере брома и иода. Мак Карти в своей сводной работе по газовым ореолам месторождений [324] приводит данные о наличии аномальных концентраций брома и иода над месторождениями меди в шт. Аризона, а также над нефтеносными районами в шт. Калифорния (США).

Озон. Содержание озона O_3 в атмосфере крайне незначительно (см. табл. 23). Подобно окислам азота озон образуется в атмосфере под действием электрических разрядов во время грозы (молнии), а также синтезируется из кислорода под воздействием коротковолновой космической ультрафиолетовой радиации. В пределах атмосферы повышенные концентрации озона образуют так называемый *озоновый слой*, имеющий крайне важное значение для жизни на Земле. Границы слоя варьируют в зависимости от широты, а также времени года. Нижняя граница озонового слоя располагается на высоте 15—25 км. Его верхняя граница вблизи экватора достигает высоты 48 км, опускаясь в полярных широтах до 35 км. Максимальная концентрация озона характерна для верхней приграничной зоны слоя, в пределах которой задерживается большая часть ультрафиолетового излучения и происходит синтез молекул озона. Если бы коротковолновое ультрафиолетовое излучение в начальной его интенсивности достигло биосферы, то оно явилось бы губительным для жизни на Земле. Таким образом, озоновый слой представляет собой подобие трудно-проницаемого экрана, который защищает окружающую среду от смертоносной для живых организмов дозы ультрафиолетовых лучей, генерируемых Солнцем.

Играя столь важную для окружающей среды роль в стратосфере, повышенное содержание озона является крайне нежелательным на более низких уровнях, в тропосфере. Являясь сильнейшим окислителем, озон оказывает токсичное и разрушительное действие на живую материю. В тропосфере озон может возникать в результате фотохимических реакций превращения окислов азота и органического вещества. Таким образом, загрязнение тропосферы техногенными окислами азота в определенных условиях влечет за собой и нежелательное повышение содержания озона в окружающей среде.

Радон. Это инертный газ, являющийся продуктом радиоактивного распада изотопов радия, присутствующих в горных породах в крайне незначительном количестве (см. табл. 1). Период полураспада наиболее долгоживущего из изотопов радона Rn^{222} равен всего четырем дням, еще быстрее распадаются два других изотопа Rn^{219} (актинон) и Rn^{220} (торон). Таким образом, изотопы радона, мигрируя из горных пород в атмосферу, быстро распадаются и не успевают достичь ее высоких слоев.

Ртуть. Ядовитые свойства ртути выделяют этот легколетучий металл в качестве опасного загрязнителя атмосферы. В результате естественных процессов на поверхность земного шара ежегодно поступает около 1000 т ртути. При этом считается, что поступление ртути в атмосферу из таких естественных источников, как вулканы (в том числе грязевые) и фумаролы, превышает количество техногенной ртути, выбрасываемой в воздух человеком, хотя имеющиеся данные недостаточны для такой оценки.

Эти выводы, даже если они справедливы, не уменьшают опасности техногенного загрязнения окружающей среды ртутью, поскольку это загрязнение концентрируется в локальных очагах, густо населенных человеком.

Как показали тщательные исследования, ртуть, поступающая в атмосферу, достаточно быстро удаляется из нее с дождевыми водами и просто гравитационным осаждением, обогащая таким образом почвы и гидросферу.

Источниками поступления техногенной ртути в атмосферу являются:

- 1) сжигание твердого и жидкого органического топлива (каменные угли содержат 0,05—13,3, в среднем 0,3 млн⁻¹ ртути)*;
- 2) металлургическая переработка руд цветных металлов, как правило, содержащих примеси ртути;
- 3) частичное испарение летучих органических соединений ртути, образованных бактериями, из почв и осадков.

Ниже приведены средние содержания ртути (в млрд⁻¹) в различных типах месторождений руд цветных металлов (по В. З. Фурсову, 1973 г.):

Магматические медно-никелевые	62
Гидротермальные:	
а) плутоногенные	101
б) телетермальные	227
в) колчеданные	453

Исходя из округленной цифры мировой добычи каменного угля (около 3 млрд. т), поступление ртути в атмосферу в результате сжигания твердого

* Подсчет М. Флейшера [318]; аномально высокие содержания ртути в углях Донбасса [83 и др.] при расчете не учтены.

Т а б л и ц а 28

Содержание ртути в воздухе и вулканических эманациях, нг/м³

Регион	Содержание	Среднее	Источник
Атмосфера над Тихим океаном (в 32 км от берега)	0,6—0,7	0,65	С. Виллистон [343]
Австралия (геохимический фон)	—	1,0	Дж. Мак Карти [324]
Колорадо и Нью-Мексико	2—10	4,5	То же
Аризона и Калифорния (геохимический фон)	1,6—7,2	—	Дж. Мак Карти и др. [325]
Калифорния (зимой)	1—25	—	С. Виллистон [343]
» (летом)	1,5—50	—	То же
Район Чикаго	3—39	9,7	С. С. Брэр и др. [304]
Ртутное месторождение Першинг (США)	700	—	Дж. Мак Карти, 1972 г.
Месторождение меди (США)	До 10	—	То же
Месторождения никеля, цинка, меди (Австралия)	До 11	—	»
Рудник Кобальт (Канада)	10—12	12	»
Район рудника Орд (США)	—	20	»
» » » » после дождя	—	>2	»
Газы вулканов Камчатки	300—4 000	—	Р. Х. Айдинян и Н. А. Озерова, 1966 г.
Газы горячих источников Камчатки и Курильских о-вов	10 000—18 000	—	То же
Газы грязевых вулканов (СССР)	700—2 000	—	М. А. Карасик и др., 1966 г.
Воздух, влк. Килауэа (Гавайи)	21 400—23 300	—	Г. Эплеман и Д. Сигел, 1971 г.
Район Гонолулу (Гавайи)	40—910	—	То же

Примечание. Среднее содержание ртути в атмосфере (по В. З. Фурсову, 1973 г.) равно 1,1 нг/м³.

топлива может быть оценено в 900 т/год. Дополнением к этому количеству, несомненно, является ртуть, попадающая в воздух при сжигании нефти. К сожалению, информация, имеющаяся по этому поводу, крайне скудна. Единичные анализы нефти из месторождений Калифорнии показали содержания ртути от 1 до 500 млн⁻¹.

Очень ограничена также информация о поступлении ртути в атмосферу при переработке руд цветных металлов. Практически вся ртуть в процессах переработки этих руд возгоняется в воздух. В результате суммарное поступление техногенной ртути в атмосферу, по всей вероятности, несколько превышает 1100 т/год (без учета частичного испарения органических соединений ртути из почв и осадков, которое количественно оценить невозможно). Таблица 28 дает представление о содержании ртути в тропосфере.

ПРОБЛЕМА ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Под загрязнением атмосферы следует понимать поступление в нее из тех или иных источников химических элементов и соединений, которые прямо или косвенно оказывают или могут оказать в будущем отрицательное воздействие на биосферу.

Общий перечень наиболее важных загрязнителей окружающей среды был согласован в 1973 г. в результате ряда совещаний международной группы экспертов, представлявших различные государства, а также учреждения и организации системы ООН, участвующие в мероприятиях по улучшению и охране окружающей среды [328]. Список включает следующие вещества:

- 1) сернистый газ;
- 2) взвешенные частицы;
- 3) окись углерода;
- 4) двуокись углерода (углекислый газ);
- 5) окислы азота;
- 6) фотоокислители и реакционноспособные углеводороды;
- 7) ртуть;
- 8) свинец;
- 9) кадмий;
- 10) хлорированные органические соединения (ДДТ, ПХБ* и др.);
- 11) нефть и вещества, диспергирующие нефть в морской среде;
- 12) микотоксины;
- 13) нитраты, нитриты, нитрозамины;
- 14) аммиак;
- 15) отдельные микробные загрязнители.

Как можно видеть из этого списка, первые девять наиболее важных загрязнителей полностью или частично связаны с атмосферой.

По масштабам загрязнение атмосферы может иметь локальное, региональное или глобальное значение, а по характеру они делятся на долго- и кратковременные.

Кратковременные загрязнители (например, сернистый газ, ртуть и др.) в атмосфере неустойчивы и легко вымываются из нее дождями или другими видами метеорных осадков, обогащая гидросферу и почву. Кратковременные загрязнители обычно образуют локальные, реже региональные атмогеохимические аномалии, которые, будучи динамически связаны с гидросферой, определяют постепенное загрязнение поверхностных водотоков и водоемов. Последнее может в конечном итоге приобрести масштабы гораздо большие, чем конкретная геохимическая аномалия в воздухе.

Долговременные загрязнители, такие как углекислый газ, прогрессивно накапливаются в атмосфере, хотя значительная их часть в результате непрерывного взаимодействия воздушной и водной оболочек планеты также поступает в гидросферу.

* ПХБ — полихлорированные бифенолы.

В результате тенденции долговременных загрязнителей к накоплению в атмосфере даже незначительный по масштабам выброс загрязнителей этой группы в воздушную оболочку земного шара вносит свой «вклад» в направленное долговременное изменение ее химического состава, нежелательное для окружающей среды.

В настоящее время точные количественные данные о сроках пребывания различных загрязнителей в атмосфере отсутствуют, и это направление должно явиться важной частью дальнейших исследований в области охраны окружающей среды.

Источники загрязнения атмосферы могут иметь природное и антропогенное (техногенное) происхождение.

Природные

Антропогенные

Вулканы, фумаролы, сольфатары (газы и вулканическая пыль, пары ртути)	Сжигание твердого и жидкого органического топлива (CO_2 , SO_2 , углеводороды, пары ртути, свинец, кадмий)
Естественные выходы нефти и природного газа (преимущественно углеводороды)	Металлургический передел руд черных, цветных и редких металлов (SO_2 , пары ртути, различные металлы с пылью)
Месторождения ртути (пары ртути)	Предприятия химической промышленности (различные летучие вещества)
Месторождения сульфидов (сернистый газ)	
Хлориды и сульфаты, выдуваемые ветром с поверхности морей и океанов	
Месторождения радиоактивных руд (радон)	Атомная промышленность (различные, в том числе радиоактивные, вещества)
	Ядерные взрывы (радиоактивные изотопы)
Подземные угольные пожары (CO_2 , CO, SO_2 , углеводороды)	Предприятия цементной промышленности (пыль)
	Взрывы при строительных работах, на открытых рудниках и т. д. (пыль)
Естественно возникающие лесные и степные пожары	Лесные и степные пожары, вызванные человеком
Ароматические и другие летучие вещества, выделяемые растениями	Потери природного газа при добыче нефти и газа (преимущественно углеводороды)

Окружающая среда достаточно легко нейтрализует последствия естественного загрязнения атмосферы в результате вулканической деятельности, лесных пожаров, возникших от грозового разряда, и т. д. За исключением редких катастрофических извержений вулканов, сопровождающихся выбросом огромных количеств газов и пыли, эти загрязнения оказывают лишь локальное воздействие на состояние окружающей среды, нарушая экологическое равновесие в пределах отдельных районов. Вулканические газы (табл. 29), в частности, содержат многие загрязнители, включенные в вышеприведенный список, и выброс ряда из них в атмосферу по суммарным объемам соизмерим с масштабом техногенного загрязнения. Однако и в этом случае следует учитывать, что вулканы в отличие от источников техногенного загрязнения за отдельными исключениями располагаются на значительном расстоянии от крупных поселений.

В табл. 30 приведены данные Совета по состоянию окружающей среды США, характеризующие масштабы антропогенного загрязнения атмосферы

Таблица 29

Состав вулканических газов (влк. Килауэа, Гавайи) [323]

Компоненты	Пределы содержаний (в об. %) при 1200° С и нормальном атмосферном давлении	Среднее содержание	
		об. %	вес. %
H ₂ O	17,97—97,09	67,68	45,12
CO ₂	1,42—47,68	12,71	20,71
CO	0,00—3,92	0,67	0,69
H ₂	0,00—4,22	0,75	0,06
N ₂	0,68—37,84	7,65	7,93
Ar	0,00—0,56	0,20	0,30
SO ₂	0,00—29,83	7,03	16,67
S ₂	0,00—8,61	1,04	2,47
SO ₃	0,00—5,51	1,86	5,51
Cl ₂	0,00—4,08	0,41	0,54

Таблица 30

Компоненты загрязнения атмосферы и их источники (США, 1968 г.),

Источники	Содержание, млн, т/год					
	окись углерода	твердые частицы	окислы серы	углеводороды	окислы азота	сумма, %
Транспорт	58	1	1	15	7	42
Стационарные источники сжигания топлива	2	8	22	1	9	21
Промышленные процессы	9	7	6,3	4	0,2	14
Твердые отходы	7	1	0,1	2	1	5
Лесные пожары, сжигание сельскохозяйственных отходов, угольные пожары и т. д.	15	9	0,6	7	2	18 (в том числе лесные пожары 8)
Итого	91	26	30	29	19,2	100

из различных источников. Анализ таблицы позволяет судить, что главным источником техногенной окиси углерода и углеводородов в атмосфере являются газообразные отходы двигателей внутреннего сгорания, работающих на жидком топливе. Вместе со стационарными источниками сжигания топлива двигатели внутреннего сгорания транспортных средств являются также главными поставщиками в атмосферу окислов азота. В то же время стационарные источники сжигания топлива производят основную массу сернистого газа,

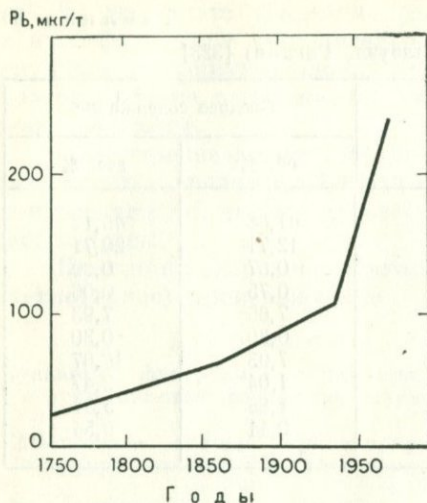


Рис. 7. Свинец в материковом льде (по К. Петерсону, 1968 г.)

загрязняющего воздух промышленных районов (с промышленными процессами связывается лишь 1/3 выбрасываемых в атмосферу окислов серы).

Специального внимания заслуживают загрязняющие атмосферу твердые частицы, размеры которых колеблются от свойственных коллоидным частицам (1 мкм и менее) до измеряемых единицами миллиметра (в грубой промышленной пыли). Твердые частицы, обладающие адсорбционными свойствами, играют важную роль в миграции газообразных компонентов атмосферы, в том числе и микрокомпонентов-загрязнителей. При этом особое значение имеют гидрофильные частицы, обычно быстро приобретающие тонкую водную оболочку, в которой растворяются и накапливаются такие газы, как SO_2 и др. Характерным примером гидрофильных твердых частиц в атмосфере являются ча-

стицы хлористого натрия, выдуваемые в значительных количествах из морской воды и солончаков.

Особенно мелкие твердые частицы (сотые доли микрометра) выбрасываются в воздух вместе с отработанными газами двигателей внутреннего сгорания, работающих на бензине и газолине. Вместе с этими частицами в атмосферу выбрасываются свинец, бром и хлор. Подсчитано, что около половины твердых частиц выбрасываемых после сгорания бензина автомобильными двигателями, содержит свинец. В результате вдоль интенсивно используемых автомобильных дорог уже образовались устойчивые геохимические аномалии свинца в почвах и растениях. Обычным в этой связи является повышение содержания свинца в молоке коров и коз, выпас которых производится недалеко от автострад. Ширина придорожных геохимических аномалий свинца, имеющих атмосферное происхождение и связанных с автотранспортом, обычно измеряется сотнями метров. В городах США установлена зависимость содержания свинца в воздухе от численности населения: максимальное содержание свинца (5 мкг/м^3) установлено в Лос-Анджелесе, минимальное ($1,5\text{--}2 \text{ мкг/м}^3$) в городах с населением < 1 млн. человек [315]. Однако о возможности свинца, выброшенного в атмосферу с отработанными газами, мигрировать на длительные расстояния свидетельствуют исследования распределения свинца в материковом льде Гренландии (рис. 7). Эти данные позволяют судить о резком возрастании переноса свинца в атмосфере начиная с 1800 г. и особенно после 1930 г. Подсчитано, что с 1923 г. (когда начали добавлять свинец в бензин) автотранспортом было выброшено в воздух 10 мг свинца на каждый квадратный метр поверхности северного полушария. В диспергированные жидкие частицы превращаются в воздухе также тяжелые пары ртути, источниками которых главным образом являются стационарные установки по сжиганию топлива и предприятия цвет-

ной металлургии. Как уже отмечалось, общее количество техногенной ртути, выбрасываемой ежегодно в атмосферу, составляет около 1100 т.

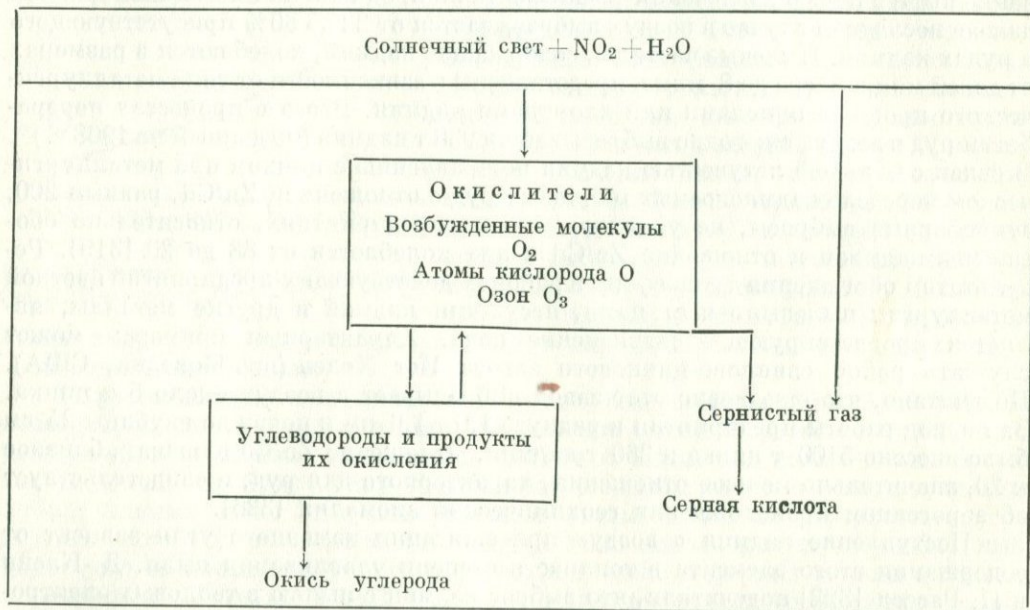
С промышленными дымами предприятий цветной металлургии выбрасывается в атмосферу и такой опасный загрязнитель, как кадмий. Оценка путей промышленной миграции кадмия в процессах металлургического передела [316] свидетельствует о том, что лишь 1/3 кадмия, присутствующего в рудах цветных металлов, при переделе уходит в шлаки, а 2/3 поступает с пылью в атмосферу. Исключением являются предприятия, осуществляющие улавливание пыли с целью извлечения редких металлов, однако по имеющимся данным даже в последнем случае в воздух выбрасывается от 22 до 30% присутствующего в рудах кадмия. Пылевые частицы, содержащие кадмий, колеблются в размерах от долей микрометра до 8 мкм и представлены в зависимости от типа металлургического процесса окислами или хлоридами кадмия. Всего в процессах переработки руд в воздух ежегодно выбрасывается 930 т кадмия (по данным на 1968 г.)*. В связи с большей летучестью кадмия по сравнению с цинком при металлургическом переделе кадмиеносных цинковых руд с отношением Zn/Cd, равным 200, атмосферные выбросы, не улавливаемые на предприятиях, относительно обогащены кадмием и отношение Zn/Cd в них колеблется от 88 до 20 [319]. Результатом обогащения тропосферы в районах действующих предприятий цветной металлургии пылевыми частицами, несущими кадмий и другие металлы, является прогрессирующее загрязнение почв. Характерным примером может служить район свинцово-цинкового завода Ист Хелен (шт. Монтана, США). Подсчитано, что ежедневно этот завод выбрасывает в воздух около 5 т цинка. За период работы предприятия в радиусе 1,0—1,6 км в почву до глубины 25 см было внесено 5100 т цинка и 260 т кадмия. Отношение Zn/Cd в почвах, близкое к 20, значительно меньше отношения, характерного для руд, и свидетельствует об аэрогенном происхождении геохимической аномалии [326].

Поступление кадмия в воздух при сжигании каменного угля зависит от содержания этого элемента в топливе и степени улавливания пыли. Д. Клейн и П. Рассел [322] подсчитали, что выброс кадмия с пылью в тепловых электростанциях примерно соответствует 18 т на каждые 100 млн. т сожженного угля. Общее количество кадмия, ежегодно выбрасываемого в атмосферу при сжигании угля, оценивается в 120 т. Использование твердого топлива, по всей вероятности, является причиной присутствия кадмия в атмосфере крупных городов. Пересчет данных определения содержания кадмия в воздухе 16 городов США [338] дает среднее значение 4,4 нг/м³ при колебаниях от 1 до 17 нг/м³. Содержание цинка в воздухе тех же городов составляет в среднем 220 нг/м³ (т. е. 0,22 мкг/м³). Общее количество кадмия, ежегодно поступающего в атмосферу из антропогенных источников, оценивается в 1700 т.

Следует иметь в виду, что в крупных населенных пунктах и промышленных районах загрязнение атмосферы уже в настоящее время достигает пределов, опасных для жизни и здоровья человека. При этом загрязнители не только действуют индивидуально, но и оказывают комплексное воздействие на биосферу.

* Согласно этим же расчетам [316] при производстве кадмиевых покрытий металлов в воздух дополнительно поступает 500 т/год кадмия.

Особенно опасен с этой точки зрения так называемый *фотохимический смог*, образуемый в крупных городах вследствие скопления выхлопных газов автотранспорта и выбросов в атмосферу отходов промышленных предприятий. В этих газовых скоплениях, содержащих окислы азота, пары воды и различные углеводороды, под влиянием солнечной радиации происходят различные фотохимические реакции, сопровождающиеся образованием таких разрушительных для биосферы соединений, как озон, этилен и др. (см. приведенную ниже схему).



Известны случаи, когда фотохимический смог в неблагоприятных погодных условиях, затруднявших вертикальную конвекцию воздуха, приводил к катастрофическим последствиям. Одним из таких случаев является бедствие, происшедшее в г. Данмор (шт. Пенсильвания, США) в октябре 1948 г., когда образование фотохимического смога в течение пяти дней привело к гибели 20 человек, а несколько тысяч человек серьезно заболели. Явления разрушительного влияния последнего на растительность и животный мир, а также на здоровье человека отмечались и в других городах США, а также в Японии и Западной Европе.

Рассматривая проблему загрязнения атмосферы в историческом аспекте, следует подчеркнуть, что она заслуживает очень серьезного и неотложного внимания. Масштабы выбросов в атмосферу веществ, отрицательно влияющих на биосферу, растут в мировом масштабе с каждым годом, постоянно и направленно ухудшая состояние окружающей среды. То, что запасы каменного угля и нефти на земном шаре конечны и будут (по данным подсчетов Д. Мидоуз и др.

[336]) использованы в течение соответственно 150—200 и 50—100 лет, а запасы сульфидных руд цветных металлов — в течение 50—100 лет, и, таким образом, источники загрязнения исчезнут сами собой, не может служить оправданием для какого-либо ослабления усилий по охране атмосферы от прогрессирующего ее загрязнения, даже если эти цифры близки к реальным. Простейшие расчеты показывают, что если не будут приняты решительные меры, то в ближайшие десятилетия загрязнение атмосферы в ряде пунктов промышленно развитых стран достигнет угрожающего уровня.

Основные мероприятия в этой области сводятся к разработке и установке различных систем, улавливающих пыль и все вредные газы, образующиеся при сжигании топлива. То же самое относится к промышленным процессам, которые сопровождаются выбросом газообразных и пылевых загрязнителей. Усовершенствование двигателей автомобилей является вторым важным мероприятием по сокращению загрязнения воздуха. Уже сейчас этой проблемой занято большое число специалистов, работающих в различных отраслях. Безусловному запрету подлежат все ядерные испытания как в атмосфере, так и под землей.

Ряд зарубежных социологов, подчеркивая возможность действенного контроля за загрязнением окружающей среды, считают нереальным с точки зрения затрат уменьшение загрязнения более чем на 60% от существующего в настоящее время уровня. При этом они ссылаются на резкий рост затрат при увеличении эффективности контроля загрязнения (табл. 31). Однако их аргументы отражают в большей мере социальные условия капиталистической системы, чем современные технические и экономические возможности человеческого общества. В условиях социалистического строя, когда главным фактором заботы государства является благосостояние его граждан, предпринимаются кардинальные мероприятия, направленные на полное исключение поступления в атмосферу загрязнителей, опасных для биосферы, в количествах, которые превышают научно установленную санитарную норму. В Советском Союзе ведется широкие исследования, задачей которых является разработка научных основ охраны атмосферного воздуха. Местные органы санитарной инспекции Министерства здравоохранения СССР осуществляют постоянный контроль за состоянием атмосферного воздуха, руководствуясь санитарным законодательством, содержащим ПДК для 105 веществ, в той или иной степени представляющих угрозу для биосферы (табл. 32). Предельно допустимые концентрации загрязнителей в атмосфере установлены и в ряде промышленно развитых зарубежных государств (табл. 33). В настоящее время разработкой общих

Таблица 31

Стоимость сокращения загрязнения воздушной среды в городе (США) *

Сокращение поступления в атмосферу, %		Оцениваемая стоимость, долл. США
SO ₂	твердых частиц	
5	22	50 000
42	66	7 500 000
48	69	26 000 000

* По данным Второго отчета Совета по состоянию окружающей среды (США, 1971 г.).

Таблица 32

Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в атмосферном воздухе населенных мест, мг/м³

Вещество	ПДК		Вещество	ПДК	
	максимальная при одномоментном воздействии	среднесуточная при длительном воздействии		максимальная при одномоментном воздействии	среднесуточная при длительном воздействии
Двуокись азота	0,085	0,085	Соляная кислота:		
Азотная кислота:			по молекуле HCl	0,2	—
по молекуле HNO ₃	0,4	—	по водородному иону	0,006	0,006
по водородному иону	0,006	0,006	Окись углерода	3,0	1,0
Аммиак	0,20	0,20	Фосфорный ангидрид	0,15	0,05
Пятиокись ванадия	—	0,02	Фтористые соединения (в пересчете на F):		
Марганец и его соединения (в пересчете на MnO ₂)	—	0,01	газообразные (HF, SiF ₄)	0,02	0,005
Мышьяк (неорганические соединения, кроме мышьяковистого водорода, в пересчете на As)	—	0,003	хорошо растворимые неорганические фториды (NaF, Na ₂ SiF ₆)	0,03	0,01
Пыль нетоксичная	0,5	0,15	плохо растворимые неорганические фториды (AlF ₃ , CaF ₂ , Na ₃ AlF ₆)	0,2	0,03
Ртуть металлическая	—	0,0003	при совместном присутствии газообразного фтора и его солей	0,03	0,01
Сажа (копоть)	0,15	0,05	Хлор	0,10	0,03
Свинец и его соединения, кроме тетраэтилсвинца (в пересчете на Pb)	—	0,0007	Хром шестивалентный (в пересчете на CrO ₃)	0,0015	0,0015
Свинец сернистый	—	0,0017			
Серная кислота:					
по молекуле H ₂ SO ₄	0,3	0,1			
по водородному иону	0,006	0,006			
Сернистый ангидрид	0,5	0,05			
Сероводород	0,008	0,008			

рекомендаций по этому вопросу занимается ряд организаций системы ООН, работающих в рамках Программы ООН по окружающей среде.

Рассматривая проблему загрязнения атмосферы, следует в заключение остановиться на сложных летучих органических соединениях, выбрасываемых в атмосферу различными химическими производствами, некоторых наиболее опасных для биосферы пестицидах, а также на загрязнении воздуха радиоактивными веществами.

Большое количество веществ из числа чуждых природе летучих органических соединений, поступающих в атмосферу в качестве потерь и отходов предприятий химической промышленности, оказывают отрицательное воздействие на биосферу (табл. 34). Их выброс в атмосферу и содержание в воздухе

Таблица 33

Предельно допустимые концентрации опасных для окружающей среды загрязнителей в атмосферном воздухе (масса на 1 м³ воздуха) *

Загрязнитель	ПДК
Оксид углерода	10 мг — максимальная в течение 8 ч
Оксиды серы	80 мкг — среднегодовая; 365 мкг — максимальная суточная концентрация
Углеводороды	125 мкг — максимальная 3-часовая концентрация
Оксиды азота	100 мкг — среднегодовая; 250 мкг — максимальная суточная концентрация
Фотохимические	125 мкг — максимальная часовая концентрация
Твердые частицы	75 мкг — среднегодовая; 260 мкг — максимальная суточная концентрация

* США. Федеральный закон о чистом воздухе, 1970 г.

Таблица 34

Источники некоторых опасных для окружающей среды сложных летучих органических соединений и их предельно допустимые концентрации в воздухе *

Предприятие	Радиус загрязнения	Летучие загрязнители	ПДК мг/м ³
По производству жирных кислот и спиртов	Максимальные концентрации до 3 км; распространение 5—7 км	Валериановая кислота	0,01
		Капроновая кислота	0,005
		Масляная кислота	0,01
		Бутиловый спирт	0,1
		Пропиловый спирт	0,3
Нефтехимические	15 км и более	Изопропиловый спирт	0,6
		Этилен, пропилен и бутитилен	3,0
По производству хлоропренового синтетического каучука	7—10 км	Амилен Хлоропрен	1,5 0,1
По производству аминов	4 км и более	Диэтиламин	0,05

* По данным Ф. И. Дубровской [103], А. В. Мнацаканян [201], Н. Р. Касибород [134], М. И. Гусева и К. Н. Челиканова [79].

в районах предприятий — потенциальных загрязнителей — контролируется санитарной инспекцией.

Среди пестицидов, которые в процессе использования (особенно с помощью авиации) также вносятся в атмосферу, одним из наиболее токсичных является карбофос, применяющийся как средство против сосущих насекомых —

Таблица 35

Выпадение Sr^{90} из атмосферы, с^{-1}

Год	Годовое выпадение		Кумулятивное (с поправкой на радиоактивный распад)	
	США	Англия	США	Англия
1957	—	$2,44 \cdot 10^7$	$7,4 \cdot 10^7$	$7,77 \cdot 10^7$
1958	$3,33 \cdot 10^7$	$3,11 \cdot 10^7$	$10,51 \cdot 10^7$	$10,69 \cdot 10^7$
1959	$2,18 \cdot 10^7$	$5,40 \cdot 10^7$	$14,39 \cdot 10^7$	$15,84 \cdot 10^7$
1960	$1,41 \cdot 10^7$	$1,48 \cdot 10^7$	$15,41 \cdot 10^7$	$16,95 \cdot 10^7$
1961	$1,70 \cdot 10^7$	$2,07 \cdot 10^7$	$16,72 \cdot 10^7$	$18,57 \cdot 10^7$
1962	$5,66 \cdot 10^7$	$7,44 \cdot 10^7$	$21,94 \cdot 10^7$	$25,53 \cdot 10^7$
1963	$9,58 \cdot 10^7$	$10,47 \cdot 10^7$	$30,89 \cdot 10^7$	$35,56 \cdot 10^7$
1964	$6,81 \cdot 10^7$	$8,14 \cdot 10^7$	$36,82 \cdot 10^7$	$42,70 \cdot 10^7$
1965	$3,7 \cdot 10^7$	$4,07 \cdot 10^7$	$39,89 \cdot 10^7$	$45,88 \cdot 10^7$

вредителей и клещей. Установленная предельно допустимая концентрация карбофоса в воздухе составляет $0,014 \text{ мг/м}^3$. После тракторной обработки полей карбофосом эта норма обычно повышается на расстоянии до 1 км, и в пределах 0,5 км от обработанного поля снижается до санитарной нормы лишь после пяти суток [82].

Обращаясь к вопросу загрязнения атмосферы радиоактивными веществами, следует иметь в виду три главных потенциальных источника подобного загрязнения:

- 1) экспериментальные испытания ядерного оружия;
- 2) потери при ликвидации отходов атомной промышленности и энергетики;
- 3) аварии атомных реакторов.

Загрязнение атмосферы радиоактивными продуктами ядерных взрывов резко сократилось после того, как в 1963 г. между СССР и США было заключено соглашение о прекращении испытаний ядерного оружия в атмосфере. Однако некоторые страны продолжают экспериментальные ядерные взрывы в атмосфере, внося в воздушную оболочку нашей планеты избыточные количества коротко- и долгоживущих радиоактивных изотопов. До тех пор пока не будут прекращены испытания атомного оружия под землей, имеется постоянная опасность проникновения продуктов ядерных взрывов из подземных камер на поверхность и поступления их в воздушную среду.

В результате взрыва атомной бомбы в воздухе образуется около 220 типов различных радиоактивных нуклидов и осколков, претерпевающих непрерывные радиоактивные превращения. Наиболее долгоживущими среди них являются рассмотренные ранее Sr^{90} и Cs^{137} . Однако в результате захвата произведенных ядерным взрывом нейтронов ядрами атмосферных газов — аргона и азота, а также ядрами атомов, составляющих пары воды, образуется еще ряд относительно долгоживущих радиоактивных изотопов, которые присутствуют

в воздухе в виде тонкодисперсных аэрозолей (Ca^{45} — период полураспада 152 дня, Fe^{55} — 2,9 года, C^{14} — 5600 лет), а также тритий H^3 . Подсчитано, что при прохождении ядерной реакции нейтронов с азотом атмосферы на каждую килотонну ядерного взрыва образуется $320 \cdot 10^{21}$ атомов C^{14} . В результате в период наиболее интенсивных испытаний ядерного оружия концентрация C^{14} в тропосфере (по данным на 1964—1965 гг.) увеличилась на 90%, т. е. почти вдвое по сравнению с геохимическим фоном [206]. В этот же период относительная концентрация трития в атмосфере почти на три порядка превысила его образование естественным путем за счет космического излучения.

Радиоактивные продукты, как правило, быстро удаляются из тропосферы с метеорными осадками, попадая, таким образом, в гидросферу и почвы. Исключением являются частицы, заброшенные взрывом в стратосферу и мигрирующие в воздушной среде гораздо более длительное время (в ряде случаев вокруг земного шара). По данным систематических наблюдений, проводимых в США, уровень активности воздуха, связанный с присутствием β -активных аэрозолей, в период с 1958 по 1964 г. колебался от $3,7 \cdot 10^{10}$ — $33,3 \cdot 10^{27}$ до $24,46 \cdot 10^{25}$ — $39,96 \cdot 10^{25}$ $\text{с}^{-1}/\text{л}^*$. О количестве выпавшего за этот период на поверхность земли Sr^{90} дает представление табл. 35, составленная по материалам Научного комитета ООН по действию атомной радиации от 15 июля 1966 г.

После прекращения в 1963 г. экспериментальных ядерных взрывов концентрация β -активных аэрозолей в атмосфере уменьшилась в 1965 г. до $0,74$ — $1,48 \cdot 10^{-5}$ $\text{с}^{-1}/\text{л}$, содержание Sr^{90} в стратосфере понизилось с $14,8 \pm 3,7$ до $5,92 \pm 1,48 \cdot 10^7$ с^{-1} , а избыток C^{14} уменьшился с $25 \pm 5 \cdot 10^{27}$ до $15 \pm 3 \cdot 10^{27}$ атомов.

Загрязнение атмосферы радиоактивными аэрозолями может в ряде случаев происходить в процессах ликвидации и захоронения радиоактивных отходов, однако особую опасность представляют собой аварии реакторов.

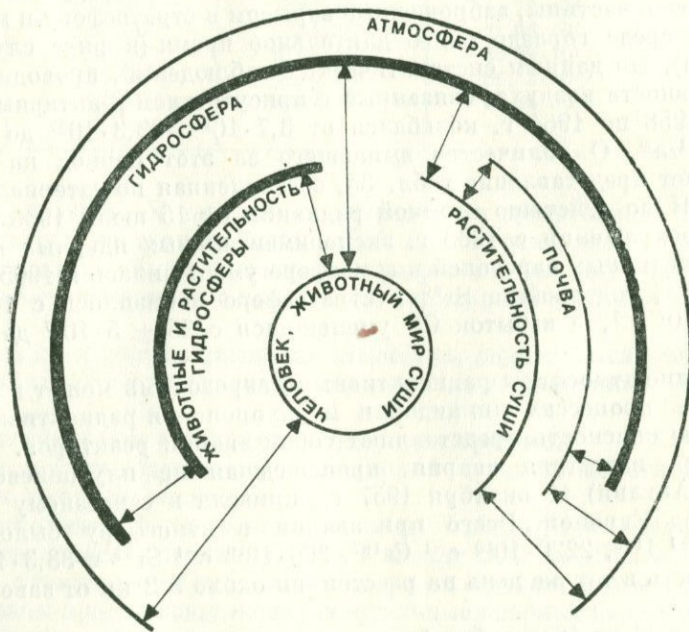
Например, известная авария, происшедшая на плутониевом заводе в Уиндскейле (Англия) 10 октября 1957 г., привела к серьезному загрязнению атмосферы над Европой. Всего при аварии в атмосферу было выброшено $74\,000 \cdot 10^{10}$ с^{-1} I^{131} , $2220 \cdot 10^{10}$ с^{-1} Cs^{137} , $296 \cdot 10^{10}$ с^{-1} Sr^{89} и $33,3 \cdot 10^{10}$ с^{-1} Sr^{90} . Радиоактивность в тот же день на расстоянии около 3,2 км от завода достигала $9,99 \cdot 10^{10}$ с^{-1} .

В период с 11 по 16 октября было отмечено резкое увеличение радиоактивности в Голландии, а затем интенсивное выпадение радиоактивных осадков в Норвегии (Берген) [320].

В то же время необходимо отметить, что технически исправные атомные энергетические установки, находящиеся под соответствующим наблюдением и контролем, практически не оказывают загрязняющего влияния на атмосферу, что было убедительно показано при испытаниях атомного ледокола «Ленин» [254].

* За единицу активности в Международной системе единиц измерений (СИ) принята 1 с^{-1} , т. е. активность такого изотопа, в котором за каждую секунду происходит один акт распада ($1 \text{ кюри} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$).

ГИДРОСФЕРА



Вода играет огромную роль в жизни человека и всей биосферы в целом. Без воды не смогли бы существовать ни люди, ни животные, ни растения, ни вообще все живое на Земле.

В. И. Вернадский в своей работе «История минералов земной коры» пишет: «Вода стоит особняком в истории нашей планеты. Нет природного тела, которое могло бы сравниться с ней по влиянию на ход основных, самых грандиозных геологических процессов. Нет земного вещества — минерала, горной породы, живого тела, которое бы ее не заключало. Все земное вещество — под влиянием свойственных воде частичных сил, ее парообразного состояния, ее вездесущности в верхней части планеты — ею проникнуто и охвачено. Не только земная поверхность, но и глубокие — в масштабах биосферы — части планеты определяются в самых существенных своих проявлениях ее существованием и ее свойствами. Вода определяет и создает всю биосферу — она создает основные черты механизма земной коры, вплоть до магматической оболочки по крайней мере» [39, с. 16].

Как вода подчеркивалось, всем живым существам для обеспечения нормальных условий жизни необходима вода. По имеющимся подсчетам, человек должен потреблять воды по массе примерно в два раза больше, чем питательных веществ. Без воды он может прожить лишь 2—3 дня, в то время как без пищи — несколько недель. Потеря организмом человека более 10% воды может привести к смерти. В организме животных и растений в среднем содержится более 50% воды, в нормальной почве — не менее 20%, в организме человека — около 65% [15].

С водой связана вся жизнь человеческого общества. Она необходима для развития промышленности, сельского хозяйства, транспорта и энергетики. Население земного шара расходует ежедневно 7 млрд. т воды [71]. Распределение мировых водных ресурсов, по данным Л. Н. Раймонда [335], приведено в табл. 36.

Однако при столь больших общих водных ресурсах пресные воды распределены на земном шаре крайне неравномерно. Распространение основных аридных областей — пустынь и полупустынь — определяется климатическими условиями. Вдоль северного тропика протянулись пустыни Мексики, Сахара, пустыни Малой, Средней и Центральной Азии, Индии и Пакистана, вдоль южного тропика — пустыни Гранд-Чако в Южной Америке, Калахари и Карру в Африке, Большая центральная пустыня в Австралии. На земном шаре на каждый гектар земли, так или иначе обработанной человеком, приходится 2,5 га пустыни. Неравномерность в распределении водных ресурсов создает большие трудности для человечества. Но развитие науки и техники позволяет в наши дни в значительной мере исправлять эту несправедливость природы. Н. Н. Горский в своей книге «Вода — чудо природы» пишет: «В наших силах осушить самые непроходимые болота, обводнить самые засушливые пустыни, изменить направления рек и опреснить морскую соленую воду. Человечеству не угрожает недостаток воды. Ему грозит нечто худшее — недостаток чистой воды» [71, с. 7].

Природные воды в отличие от химически чистой воды представляют собой сложный раствор различных веществ. Значение химического состава воды

Таблица 36

Распределение мировых водных ресурсов

Виды водных ресурсов	Площадь распространения, млн. км ²	Объем, млн. м ³	Процент от мировых водных ресурсов
Воды пресных озер	0,860	0,125	0,009
Соленые озера и внутренние моря	0,700	0,104	0,008
Реки (среднее)	—	0,00125	0,0001
Почвенная влага и вадозные воды	—	0,067	0,005
Грунтовые воды до глубины 0,8 км	—	4,170	0,31
Глубинные подземные воды	—	4,170	0,31
Воды (жидкие) в поверхностной части земной коры	—	8,637	0,635
Снега и ледники	18,0	29,2	2,15
Вода в атмосфере	—	0,013	0,001
Мировой океан	360,0	1322,0	97,2

в природе вообще и для хозяйственного использования в частности трудно переоценить. Без растворенных в воде солей и газов не было бы в водоемах растительности, водных организмов и рыб. Состав воды определяет многие ее физические свойства и характер протекающих в ней процессов. Химический состав воды необходимо учитывать при всех видах ее использования, таких как водоснабжение (хозяйственно-бытовое и промышленное), гидротехническое строительство, орошение, рыбный промысел, рыборазведение и т. д.

Формирование химического состава вод происходит под влиянием двух независимых факторов: 1) общих естественноисторических и геологических условий, 2) антропогенного воздействия.

Изменение химического состава вод, вызванное хозяйственной деятельностью человека, обусловлено внедрением в гидросферу огромного количества отходов сельскохозяйственного и промышленного производства и различного вида сточных вод, которые, попадая в реки, озера и грунтовые воды, вызывают их загрязнение. Река считается загрязненной, если состав или состояние ее вод непосредственно или косвенно видоизменены в результате деятельности человека до такой степени, что они становятся менее пригодными для целей, которым они могут служить в естественном состоянии, или для некоторых из этих целей.

Концентрация населения в городах, развитие промышленного и сельскохозяйственного производства изменили объем и состав стоков, сбрасываемых в водоемы, породили острейшую проблему современности — прогрессирующее загрязнение водных источников. К середине XX века эта проблема в той или иной степени коснулась буквально всех развитых в экономическом отношении стран. В результате в настоящее время вследствие загрязнения природных вод неочищенными или недостаточно очищенными стоками уже наблюдается недостаток чистой воды. Она стала дефицитным полезным ископаемым. Загрязнению подвергаются и прибрежные морские воды, так как загрязняющие вещества поступают с речными потоками или отходами судов морского флота

и промысловых организаций. Под угрозой загрязнения находятся открытый океан и подземные воды. Кроме сточных вод на качество водных источников влияют и другие загрязнения, попадающие в водотоки: продукты эрозии, ядохимикаты, смытые с полей; хлориды, применяемые против обледенения дорог; соли, вымытые из речных русел или выщелоченные из почв при орошении; ливневые воды с загрязненных территорий; молевой сплав леса и т. д. Ухудшают качество воды также сбрасываемые возвратные воды орошения. Уже в настоящее время количество возвратных вод с орошаемых площадей превышает суммарное количество бытовых и промышленных сточных вод.

Загрязнение рек и озер, заражение вод океана создают очень серьезную ситуацию, угрожающую нормальному развитию биосферы. Если загрязнение не будет приостановлено, дефицит чистой воды неизбежно превратится в трагедию для будущих поколений.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ И ФАКТОРЫ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ

Сложность веществ, находящихся в природе, отражается на составе природных вод. Природные воды по химическому составу весьма разнообразны; они содержат в себе растворенные газы, соли, органические вещества. С некоторой условностью природные воды можно разделить на следующие пять групп [6]:

- 1) главные ионы, т. е. ионы, содержащиеся в наибольшем количестве, это — хлоридные Cl^- , сульфатные SO_4^{2-} , гидрокарбонатные HCO_3^- , карбонатные CO_3^{2-} , натрия Na^+ , калия K^+ , магния Mg^{2+} , кальция Ca^{2+} ;
- 2) растворенные газы — кислород O_2 , двуокись углерода CO_2 , сероводород H_2S и др.;
- 3) биогенные элементы — соединения азота, фосфора, кремния;
- 4) микроэлементы — все прочие химические элементы, присутствующие в природных водах в несравненно меньших количествах, чем главные ионы;
- 5) органические вещества.

Кроме того, качество воды определяется такими характеристиками, как жесткость, щелочность, окисляемость и агрессивность, являющимися функцией совокупности нескольких компонентов химического состава вод.

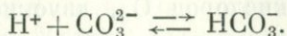
Химический состав природных вод является функцией целого ряда прямых и косвенных факторов. К прямым факторам, оказывающим непосредственное влияние на формирование состава вод, относятся: химический состав и свойства горных пород и почв, жизнедеятельность живых организмов и деятельность человека. К косвенным факторам относятся условия, определяющие протекание процессов взаимодействия веществ с водой, такие как климат, рельеф, растительность и др.

Главные ионы. Хлоридные ионы присутствуют почти во всех природных водах. Концентрация их изменяется примерно от 0,1 мг/л в арктических снегах до 150 мг/л в рассолах. В атмосферных осадках среднее содержание хлор-иона составляет менее 1 мг/л, в поверхностных и неглубоко залегающих

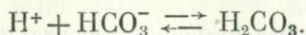
подземных водах в районе избыточного увлажнения — до 30 мг/л, в аридных районах — до 1000 мг/л. Основными естественными источниками поступления хлоридов в природные воды являются: 1) вынос из почв и водовмещающих пород; 2) привнос хлоридов ветром и атмосферными осадками из океана; 3) растворение солевой пыли, содержащейся в атмосфере. Все хлориды хорошо растворимы, их осаждение из воды возможно лишь при замерзании и испарении. Они относительно слабо подвержены ионному обмену, адсорбции и воздействию биологических факторов. Таким образом, если в водном растворе оказался хлорид, естественные процессы с трудом выведут его из раствора.

Сульфатные ионы, так же как и хлоридные, распространены повсеместно в природных водах. Концентрация их колеблется в пределах 0,2—100 мг/л. Наименьшая концентрация сульфат-иона наблюдается в атмосферных осадках, а также в подземных и поверхностных водах, в которых сульфаты подвержены восстановлению. Атмосферные осадки содержат сульфаты в среднем до 2 мг/л. Хотя абсолютная концентрация сульфат-иона в атмосферных осадках и невелика, они являются основным поставщиком сульфатов в поверхностные воды. Источниками сульфатов в атмосфере служат частицы пыли, содержащие сульфатные минералы, а также газы (диоксид серы и сероводород), которые, окисляясь, дают сульфаты.

Карбонатные и гидрокарбонатные ионы поступают в природные воды за счет углекислого газа атмосферы, диоксида углерода почвы и растворения карбонатных пород. Соотношение между карбонатными и гидрокарбонатными ионами в воде определяется рН среды. Диссоциация гидрокарбонатных ионов на карбонатные и водородные ионы активно происходит при $\text{pH} > 8,2$. Следовательно, в щелочных водах преобладают карбонатные ионы. В водах с $\text{pH} < 8,2$ часть карбонатных ионов реагирует с водородными ионами по схеме



В этом случае соотношение гидрокарбонатных и карбонатных ионов составляет 100 : 1. При $\text{pH} < 4,5$ гидрокарбонатные ионы реагируют с ионами водорода, образуя молекулы угольной кислоты:



Таким образом, в природных водах устанавливается динамическое равновесие, определяемое рН среды. Преобладающими, однако, являются гидрокарбонатные ионы (в большинстве случаев рН природных вод близко к нейтральным). Подземные воды содержат от 10 до 800 мг/л гидрокарбонатных ионов, наиболее распространенные концентрации 50—400 мг/л.

Кальций-ион — один из наиболее распространенных катионов природных вод. Он поступает в воду в результате выщелачивания из пород и почв. Содержание кальция в водах лимитируется концентрацией CO_2 . Поверхностные воды при равновесии с атмосферным углекислым газом могут содержать 20—30 мг/л кальция при насыщении. Содержание иона кальция в поверхностной воде увеличивается до 40—50 мг/л за счет комплекса диоксида углерода, гидрокарбоната и карбоната кальция. В сульфатных водах содержание иона кальция определяется растворимостью сульфата кальция и может быть довольно вы-

соким (до 600 мг/л). При увеличении двуокиси углерода концентрация кальция в почвенной воде достигает 100 мг/л и более.

Магний-ион по своим геохимическим свойствам близок к кальцию. Растворимость карбоната магния также зависит от наличия двуокиси углерода. В условиях равновесия с углекислым газом атмосферы в природные воды поступает до 190 мг/л магния. В почвенных водах с повышенным содержанием двуокиси углерода количество растворенного магния значительно возрастает. Концентрация магния в воде обычно составляет от 1 до 40 мг/л. Вода, контактирующая с породами, богатыми магнием, может содержать до 100 мг/л Mg^{2+} , но более высокие концентрации редки, за исключением морской воды и рассолов.

Натрий и калий поступают в природные воды при выщелачивании горных пород и почв. Все природные воды содержат определенные количества этих ионов. Концентрации их в природных водах составляют: натрий-ион 1—20 мг/л, калий-ион до 10 мг/л. С увеличением общей минерализации содержание ионов натрия и калия, как правило, возрастает.

Растворенные газы. Главные газы, составляющие атмосферу, — кислород, азот и углекислый газ — в известной мере растворимы в воде и являются необходимыми компонентами природных водных растворов. В поверхностных и неглубоких подземных водах содержание этих газов определяется взаимодействием с атмосферой, а также биохимическими процессами. Все газы и особенно кислород исключительно важны для поддержания жизни в гидросфере. Кроме того, кислород и углекислый газ (последний, растворяясь в воде, образует углекислоту) играют большую роль при взаимодействии природных вод с горными породами.

Содержание *кислорода* в воде определяется двумя группами противоположных процессов, одни из которых увеличивают концентрацию кислорода, а другие уменьшают. Обогащение вод кислородом происходит в результате их взаимодействия с атмосферой и путем выделения его из растений в процессе фотосинтеза. Поглощение кислорода связано с биохимическими процессами и процессами окисления. Соотношение между поступлением и поглощением кислорода определяет его концентрацию в воде, которая колеблется в пределах от 0 до 14,6 мг/л. Уменьшение содержания кислорода в воде, вызываемое накоплением в водах веществ, активно поглощающих кислород (например, разлагающихся органических продуктов), губительно сказывается на развитии жизни в гидросфере.

Углекислый газ растворим в воде в гораздо большей степени, чем кислород или азот. Его источниками в природных водах являются CO_2 , поступающий из атмосферы, и процессы окисления органических веществ. Между CO_2 атмосферы и CO_2 , растворенным в воде, существует непрерывный обмен, направленный на установление равновесия. Обычно пресные воды, в которых протекают различные процессы разложения органических веществ, имеют повышенное содержание CO_2 и поэтому выделяют углекислый газ в атмосферу. В связи с более высокой растворимостью углекислого газа в воде по сравнению с кислородом отношение кислорода к углекислому газу в атмосфере, приблизительно равное 700 : 1, в пресной воде при различных температурах колеблется от 15 : 1 при 0° С до почти 20 : 1 при 30° С (табл. 37) [306].

Таблица 37

Растворимость кислорода
и углекислого газа атмосферы
в чистой пресной воде при давлении
101 300 Па
(По Р. Кокеру, 1968 г.)

Температура, °С	Растворимость, мг/л	
	O ₂	CO ₂
0	14,6	1,00
5	12,7	0,83
10	11,3	0,70
15	10,1	0,59
20	9,1	0,51
25	8,3	0,43
30	7,5	0,38

Для азота, растворимость составляющая при 0° С 0,02 л на 1 л воды, при повышении температуры до 30° С уменьшается в два раза.

Биогенные вещества. Азот присутствует в воде в виде как неорганических, так и разнообразных органических соединений. Неорганические соединения азота — аммоний NH₄, нитриты NO₂⁻ и нитраты NO₃⁻. Органические соединения азота находятся в составе белка тканей организмов и продуктов его распада и присутствуют в воде при биологических процессах и биохимическом распаде остатков организмов.

Поступление неорганических соединений азота в воды происходит при биологическом распаде азотсодержащих соединений, а также вместе с атмосферными осадками. Концентрация неорганического азота в природных водах определяется интенсивностью процессов потребления соединений азота и скоростью процессов регенерации биогенных элементов. Средняя концентрация ионов аммония в естественных условиях не превышает 0,5 мг/л. Нитритные ионы (NO₂⁻) очень неустойчивы в поверхностных условиях, поэтому концентрация их в водах, как правило, не более тысячных долей миллиграмма на литр (в пересчете на азот). Наибольшая концентрация их отмечается осенью.

Соединения *фосфора* присутствуют в природных водах в виде неорганических и органических соединений. Основным фактором, определяющим концентрацию фосфора, является обмен его между неорганическими и органическими формами, а также живыми организмами. Содержание фосфора в природных водах обычно не превышает десятых долей миллиграмма на литр.

Микроэлементы. Целый ряд элементов, не включенных в описанные выше группы, имеет широкое распространение в природных водах, но концентрации их очень малы и, как правило, не превышают тысячных долей миллиграмма на литр. Такими элементами являются тяжелые металлы (Zn, Cu, Pb, Ni, Co и др.), редкие металлы (Li, Rb, Cs, Be и т. д.), галогены (Br, I, F), радиоактивные элементы и др. Несмотря на низкие концентрации, распространение микроэлементов в водах представляет большой интерес. Состав микроэлементов указывает на геологическую историю воды. Кроме того, аномально высокие содержания ряда металлов в природных водах служат индикаторами при поисках рудных месторождений. Многие из этих компонентов даже в ничтожных концентрациях влияют на жизнедеятельность растений и животных.

Органические вещества. Изученность органических веществ, входящих в химический состав природных вод, значительно хуже по сравнению с минеральной частью. Для количественной характеристики органического вещества

пользуются косвенными показателями, такими как содержание углерода, окисляемость и биохимическое потребление кислорода (БПК). Органические вещества в естественных условиях поступают в природные воды из почв, торфяников, лесного перегноя и других видов природных образований, а также образуются в самом водоеме. Общая концентрация органических веществ в природных водах колеблется в широких пределах. Наибольшее содержание их (до 50 мг/л) отмечается в болотных водах и реках с болотным питанием. Среднее содержание органики в реках обычно не превышает 20 мг/л. Вывод органических веществ из воды осуществляется в результате химических и биохимических процессов, а также адсорбции взвесями. Органические вещества, растворенные в воде, связывают многие микроэлементы в хорошо растворимые комплексы, чем значительно увеличивают их миграционную способность.

Большое разнообразие вод по химическому составу требует их систематизации. Имеется множество различных классификаций, в основу которых положены самые разнообразные признаки: величина минерализации, абсолютное преобладание компонентов в химическом составе воды (классификация М. Г. Курлова, Н. И. Толстихина, Т. Т. Афанасьева и др.), выделение специфических компонентов и соотношений между их концентрациями (классификации Н. С. Курнакова, М. Г. Валяшко, В. А. Сулина, О. А. Алёкина и др.). Простейшая классификация воды основана на ее общей минерализации. О. А. Алёкин [6] приводит следующие округленные пределы величин минерализации:

пресные	До 1 мг/л
солончатые	1—25 »
морской солености	25—50 »
рассолы	>50 »

В США принята несколько иная классификация вод по степени их минерализации [105]:

пресные	0—1 мг/л
солончатые	1—10 »
солёные	10—100 »
рассолы	>100 »

Одной из наиболее принятых в гидрохимии классификаций химических составов природных вод по концентрации основных компонентов является классификация О. А. Алёкина, сочетающая принцип деления по преобладающим ионам с количественным соотношением между ними. Все природные воды делятся по преобладающему аниону на три класса: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные. Каждый класс по преобладающему катиону, в свою очередь, делится на три группы: кальциевую, магниевую и натриевую. В пределах каждой группы, исходя из соотношения между ионами в эквивалентах, выделяются четыре типа вод:

- I. $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.
- II. $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$.
- III. $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ или $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$.
- IV. $\text{HCO}_3^- = 0$.

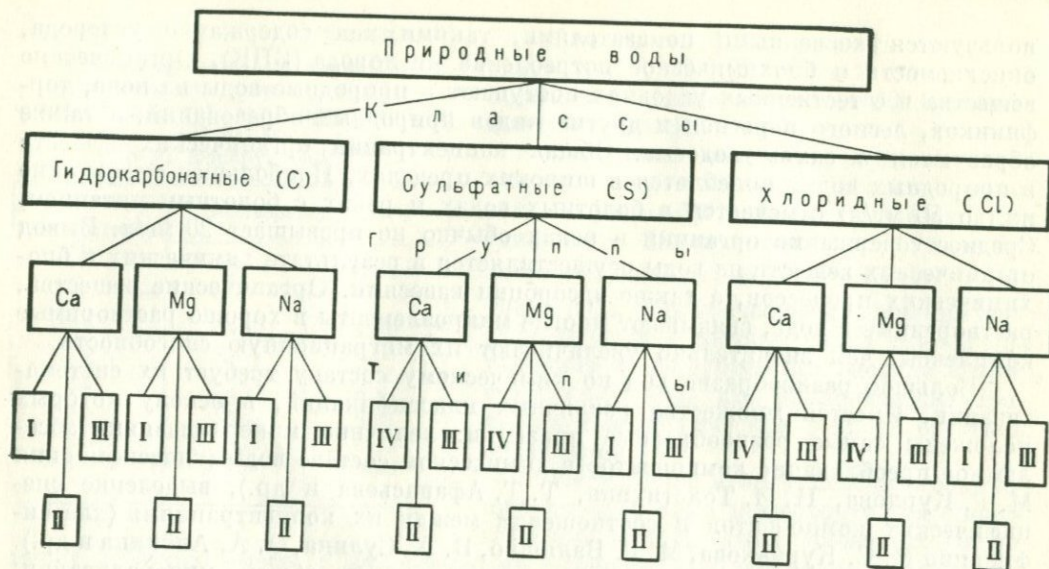


Рис. 8. Классификация природных вод по преобладающему аниону и катиону и соотношению между главными ионами [6]

Для наглядности приведем схему классификации природных вод, предлагаемую О. А. Алёкиным [6] (рис. 8).

Тип I — воды в основном слабо минерализованные, образующиеся в результате выщелачивания изверженных пород или ионно-обменных процессов.

Тип II — воды смешанного происхождения, формирующиеся в результате взаимодействия вод как с осадочными породами, так и с продуктами выветривания изверженных пород. Это преимущественно воды рек, озер и подземные воды малой минерализации.

Тип III — воды, химический состав которых сформировался под влиянием процессов метаморфизации. Это сильно минерализованные подземные воды, а также воды океанов, морей и минеральных озер.

Тип IV — кислые воды, характеризующиеся отсутствием HCO_3^- . Это болотные, шахтные и вулканические воды.

Всего по данной классификации выделяется 27 видов природных вод, которые обозначаются для краткости символами. Класс обозначается символом, выведенным из названия аниона (С — гидрокарбонатный, S — сульфатный, Cl — хлоридный), группа — химическим символом (Ca, Mg, Na), тип — римской цифрой. Например $\text{C}_{II}^{\text{Ca}}$ — гидрокарбонатная кальциевая, второго типа.

Химический состав воды является критерием, определяющим возможность ее использования в хозяйственных целях, поэтому классификация вод с этой точки зрения имеет чрезвычайно важное значение.

ХИМИЯ РЕЧНЫХ ВОД

Реки являются наиболее подвижной частью гидросферы, характеризующейся легкой изменчивостью химического состава вод в зависимости от целого ряда причин, таких как климатические и погодные условия, соотношение между атмосферным и грунтовым питанием, химический состав атмосферных вод, геологическое строение, состав пород водосборной площадки и т. д.

Разнообразие химического состава рек объясняется различием условий, создаваемых средой и изменяющихся как в пространстве, так и во времени. Для того, чтобы более четко представить себе, как происходит формирование химического состава рек, обратимся к схеме баланса растворенных веществ водосбора, предлагаемой О. А. Алёкиным [6]

$$P_{\text{почв}} + P_{\text{пор}} + P_{\text{атм}} + P_{\text{эол}} + P_{\text{орг}} = R_{\text{и}} + R_{\text{эол}} + R_{\text{раст}} + X.$$

В данной схеме левая часть равенства представляет собой сумму поступлений растворенных веществ на территорию речного бассейна.

$P_{\text{почв}}$ — почвенные растворы и сухие соли почв;

$P_{\text{пор}}$ — вещества, выносимые из пород;

$P_{\text{атм}}$ — атмосферные осадки;

$P_{\text{эол}}$ — вещества, переносимые ветром;

$P_{\text{орг}}$ — вещества, образующиеся при минерализации или гумификации органических остатков.

Одновременно происходит убыль растворенных веществ, представленная в правой части равенства:

$R_{\text{и}}$ — ионный вынос речными водами;

$R_{\text{эол}}$ — вынос веществ с поверхности вод ветром;

$R_{\text{раст}}$ — поглощение растворенных веществ растительностью;

X — увеличение или убыль растворенных веществ в бассейне.

Значение членов этого уравнения определяется целым рядом условий, главными из которых являются климат, рельеф, геологическое строение и растительность.

Содержание солей в почвах и их характер определяются в значительной степени соотношением атмосферных осадков и испарения воды с поверхности. Следовательно, и величина $P_{\text{почв}}$ будет зависеть от этого соотношения, т. е. определяться климатическими условиями в пределах речного бассейна. Таким образом, в бассейнах с избыточным увлажнением содержание минеральных веществ в почвах, а следовательно, и поступление их в реки ($P_{\text{почв}}$) будет меньше, чем в бассейнах, находящихся в условиях засушливого климата.

Велика роль климата и при поступлении в реки веществ в результате выщелачивания их из пород, слагающих водосборный бассейн ($P_{\text{пор}}$). Даже в том случае, если площади водосборных бассейнов слагаются близкими по химическому составу породами, различия в количестве выпадающих осадков являются главной причиной, определяющей различие в минерализации речной воды. Так, средняя минерализация р. Оби составляет около 200 мг/л, р. Иртыша 170 мг/л, а рек Ишима и Тобола водосборы которых расположены в пределах более засушливых районов, соответственно 970 и 1050 мг/л. Постоянная

Таблица 38

Средний химический состав дождевой воды в ряде районов США, млн⁻¹ [339]

Район (штат)	Расстояние от океана, км	Среднегодовой уровень осадков, см	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₃ ⁺
Мыс Гаттерас (Сев. Каролина)	0	140	4,5	0,2	0,4	6,5	0,9	1,0	0,1
Броунвилл (Техас)	1,6	64	22,3	1,0	6,5	22,0	5,3	1,8	0,3
Эли (Невада)	660	38	0,7	0,1	3,8	0,3	1,0	0,8	0,4
Колумбия (Миссури)	1050	100	0,3	0,3	2,2	0,1	1,2	3,8	0,4

фильтрация воды в течение геологического периода способствовала формированию в гумидных районах толщи хорошо промытых пород, что в настоящее время создает условия для формирования слабо минерализованных поверхностных и грунтовых вод.

Третий аспект воздействия климатических условий на химический состав речных вод — влияние среднегодовой температуры. Высокие температуры способствуют увеличению испарения, а следовательно, и капиллярному поднятию к поверхности более минерализованных почвенных и грунтовых вод, с одной стороны, и концентрированию солей в речной воде, — с другой. Это явление особенно четко проявляется в аридных областях. Кроме того, с увеличением температуры, как известно, ускоряется процесс химического выветривания горных пород, сопровождающийся выносом растворимых солей.

Таким образом, основными факторами, определяющими степень влияния пород на минерализацию и состав речных вод, являются:

- 1) промытость горных пород выше базиса эрозии;
- 2) интенсивность разбавления речной воды атмосферными осадками, т. е. увлажненность водосборной площади.

Поступление солей с атмосферными осадками ($\Pi_{\text{атм}}$) неодинаково в различных районах и зависит от ряда причин, в частности от близости океана (табл. 38). Роль химического состава атмосферных вод в формировании состава речных вод наиболее существенна в районах избыточного увлажнения, сложенных изверженными и многолетнемерзлыми породами, где основное поступление солей в реки происходит из атмосферных осадков.

Органическое вещество отмирает и подвергается распаду и гумификации. Этот процесс происходит неодинаково в зависимости от увлажненности, температуры, степени аэрации, pH среды и т. д. Но не все минеральные соли, образующиеся в результате разложения органических веществ, уносятся стоком. Большая часть продуктов минерализации ассимилируется растениями. Таким образом, соотношение $\Pi_{\text{орг}}$ и $R_{\text{раст}}$ оказывается весьма сложным и определяется различными физико-географическими условиями речных бассейнов.

Член уравнения $P_{и}$ — ионный сток — рассчитывается по формуле: $P_{и} = Q \cdot C$, где Q — водный сток, C — концентрация ионов.

Величина ионного стока является важнейшей геохимической величиной, характеризующей расходную часть солевого баланса бассейна реки, размер эрозии почв и пород, процесс выветривания, карстообразования, засоления территории. Абсолютные величины ионного стока рек колеблются в очень широких пределах и зависят от расхода рек. В дальнейшем ионный сток ряда рек земного шара в различных физико-географических зонах будет рассмотрен более подробно.

Установить знак X для любого речного бассейна достаточно трудно. Однако доказано, что для зон избыточного увлажнения X имеет отрицательное значение, т. е. происходит постепенная потеря солей в бассейне. В речных бассейнах районов недостаточного увлажнения, наоборот, наблюдается накопление солей.

Выше было показано многообразие факторов, определяющих химический состав речных вод, а также многогранность их влияния в различных условиях.

Результатом этого является разнообразие ионного состава речных вод, которое мы видим на земном шаре. Для иллюстрации в табл. 39 приводятся обобщенные данные анализов воды ряда рек, расположенных в различных физико-географических условиях.

Все разнообразие речных вод можно представить в виде отдельных групп, характеризующихся водами, близкими по величине общей минерализации и составу основных компонентов. По величине минерализации О. А. Алёкин [6] выделяет следующие четыре ступени:

- 1) малая минерализация (до 200 мг/л);
- 2) средняя минерализация (200—500 мг/л);
- 3) повышенная минерализация (500—1000 мг/л);
- 4) высокая минерализация (>1000 мг/л).

По составу основных ионов согласно изложенной выше классификации могут быть выделены реки с преобладающими водами одного из трех названных классов: гидрокарбонатного, сульфатного или хлоридного, а также реки определенной группы катионного состава — кальциевой, магниевой или натриевой. Широким распространением пользуются реки с гидрокарбонатным классом вод. По катионному составу это преимущественно воды кальциевой группы. На территории СССР бассейны таких рек занимают 83% площади. В большинстве своем это воды малой минерализации. Гидрокарбонатные воды средней минерализации имеют меньшее распространение. Наиболее редки гидрокарбонатные воды с минерализацией более 1000 мг/л.

Второе место по распространенности в природе занимают реки с водой, относящейся к сульфатному классу. Минерализация их, как правило, выше 500 мг/л. В Советском Союзе реки с сульфатным составом вод приурочены к степной и полупустынной зонам. Общая площадь, занимаемая бассейнами этих рек, составляет примерно 3—4% речных бассейнов территории страны. Еще меньшее распространение имеют реки с водами хлоридного состава. В катионном составе таких вод преобладает натрий. Минерализация вод хлоридного класса, как правило, выше 1000 мг/л.

Химический состав вод

Река	Физико-географические условия		HCO_3^-	SO_4^{2-}
	коэффициент увлажненности	сумма температур выше $+10^\circ \text{C}$		
Трент (Канада, пров. Онтарио)	$>1,0$	2200—4000	102,1	13,1
Св. Лаврентия (Канада, пров. Квебек)	$>1,0$	1000—2200	95,2	19,5
Гудзон (США, шт. Нью-Йорк)	$>1,0$	2200—4000	93	25
Саванна (США, шт. Юж. Каролина)	$>1,0$	4000—8000	20	3,1
Олтамахо (США, шт. Джорджия)	$>1,0$	4000—8000	27	3,3
Томбигби (США, шт. Алабама)	$>1,0$	4000—8000	63	6,0
Огайо (США)	$>1,0$	2200—8000	51,5	87,5
Миссисипи (США)	$>1,0$	2200—8000	108,5	39
Рио-Гранде (США)	Верховья $< 0,33$; нижнее течение $0,33—0,55$	4000—8000	155,8	104
Колорадо (США)	$< 0,33$	2200—8000	153,7	968
Юкон (США, Аляска)	$>1,0$	1000—2200	121,8	27,6
Тежу (Португалия)	0,55—1,0	более 4000	72,4	96,5
Сена (Франция)	$>1,0$	2200—4000	202	21,8
Тоне (Япония)	$>1,0$	2200—4000	12,8	8,4
Меконг (Юж. Вьетнам)	$>1,0$	8000	115,6	14,7

* В таблице приведены средние значения, вычисленные по данным [307] за многолетний период.

** Повышенное содержание сульфат-иона обусловлено выщелачиванием осадочных пород.

Таблица 39

некоторых рек, мг/л*

Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Сумма ионов	Формула химического состава
1,8	31,8	4,8	2,7	156,3	$\frac{\text{HCO}_3 83,9 \text{SO}_4 13,6}{\text{Ca} 79,9 \text{Mg} 19,6}$
14,0	31,4	6,9	7,2	174,2	$\frac{\text{HCO}_3 57,8 \text{SO}_4 17,4 \text{Cl} 14,8}{\text{Ca} 68,3 (\text{Na} + \text{K}) 28,7}$
5,0	32	4,9	6,8	166,7	$\frac{\text{HCO}_3 69,7 \text{SO}_4 24,5}{\text{Ca} 73,4 \text{Mg} 18,3}$
2,4	4,0	1,2	4,4	35,1	$\frac{\text{HCO}_3 71,7 \text{SO}_4 13}{\text{Ca} 43,5 (\text{Na} + \text{K}) 34,8 \text{Mg} 21,7}$
2,9	6,2	1,4	5,2	46	$\frac{\text{HCO}_3 74,6 \text{SO}_4 11,9 \text{Cl} 13,5}{\text{Ca} 52,5 \text{Mg} 18,6}$
2,8	17	1,7	9,9	100,3	$\frac{\text{HCO}_3 83,7 \text{SO}_4 15,3}{\text{Ca} 69,1 (\text{Na} + \text{K}) 19,5 \text{Mg} 11,4}$
21,5	34,8	8,0	20,0	223,3	$\frac{\text{SO}_4 66,9 \text{HCO}_3 30,9^{**}}{\text{Ca} 63,9 \text{Mg} 24,6}$
85	38	9,2	13,9	283,6	$\frac{\text{HCO}_3 69,1 \text{SO}_4 24,5 \text{Cl} 12,4}{\text{Ca} 60,3 \text{Mg} 23,7}$
43,5	58,8	11,5	27,2	400,8	$\frac{\text{HCO}_3 42,9 \text{SO}_4 36,4 \text{Cl} 20,7}{\text{Ca} 49,3 (\text{Na} + \text{K}) 34,8 \text{Mg} 15,8}$
378	186	3,5	544	2233,2	$\frac{\text{SO}_4 37,2 \text{HCO}_3 36,4 \text{Cl} 16,5}{\text{Ca} 42,6 (\text{Na} + \text{K}) 33,7 \text{Mg} 23,2}$
1,6	35,9	8,7	4,0	199,6	$\frac{\text{HCO}_3 80,8 \text{SO}_4 17,8}{\text{Ca} 70,7 \text{Mg} 22,8}$
28,4	19,2	10,2	46,2	272,9	$\frac{\text{SO}_4 50,2 \text{HCO}_3 29,6 \text{Cl} 20,1}{(\text{Na} + \text{K}) 45,2 \text{Ca} 24,1 \text{Mg} 31,1}$
7,5	74	1,6	9,5	316,4	$\frac{\text{HCO}_3 83 \text{SO}_4 12 \text{Cl} 5}{\text{Ca} 93 (\text{Na} + \text{K}) 6 \text{Mg} 4}$
2,2	4,9	1,1	3,3	32,7	$\frac{\text{HCO}_3 47,7 \text{SO}_4 38,6 \text{Cl} 13,6}{\text{Ca} 54,5 \text{Mg} 28,4 (\text{Na} + \text{K}) 25}$
6,2	31,1	5,7	9,3	182,6	$\frac{\text{HCO}_3 79,7 \text{SO}_4 13,1 \text{Cl} 7,2}{\text{Ca} 65,4 \text{Mg} 18,8 (\text{Na} + \text{K}) 14,8}$

период.
на водосборной площади.

Река	Физико-географические условия		HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
	коэффициент увлажненности	сумма температур выше +10° C		
Мери (Зап. Австралия)	< 0,33	4000—8000	429	17
Муррей (Австралия)	0,33—1,0	4000—8000	50,7	9,4
Нил (Африка)	Верховья 0,55—1,0; среднее и нижнее тече- ние < 0,33	8000	85,8	4,7
Ориноко (Юж. Америка)	0,55—1,0 и более	8000	130	10
Амазонка (Юж. Америка)	> 1,00	8000	29	2,5

Как известно, основные особенности природы географических зон зависят от зонально-климатических условий и прежде всего от сочетания тепла и влаги. Они в общих чертах определяют зональность распределения величин минерализации и химического состава речных вод, а также создают как бы общий фон, на котором развивается действие других факторов формирования гидрохимических особенностей речного бассейна. Пользуясь указанной выше классификацией О. А. Алёкина, можно выделить три зоны по преобладающим классам вод: гидрокарбонатного класса, сульфатного и хлоридного.

Зона вод гидрокарбонатного класса повсеместно приурочена к районам большой увлажненности с преимущественным развитием слабо минерализованных почв и сильно выщелоченных грунтов. По данным К. Ранкама и Т. Сахама [330], средняя минерализация рек гидрокарбонатного класса составляет 146 мг/л. Ниже приводится средний состав речных вод (в мг/л):

CO ₃ ²⁻	51,2	PO ₄ ²⁻	0,3	Na ⁺	8,4
SO ₄ ²⁻	17,7	SiO ₂	17,1	K ⁺	3,1
Cl ⁻	8,3	Ca ²⁺	29,8	+ Fe ₂ O ₃	
NO ₃ ⁻	1,3	Mg ²⁺	5,0	+ Al ₂ O ₃	4,0

Продолжение табл. 39

Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Сумма ионов	Формула химического состава
497	126	71	246	1386	$\frac{Cl_{65,5}HCO_3_{32,8}}{(Na+K)_{38,6}Ca_{29,4}Mg_{27,3}}$
2,9	8,5	5,7	21,4	98,6	$\frac{HCO_3_{45,3}Cl_{14,3}SO_4_{10,4}}{(Na+K)_{51,4}Mg_{25,7}Ca_{22,9}}$
3,4	15,8	8,8	19,5	138	$\frac{HCO_3_{86,7}}{Ca_{48,6}Mg_{26,2}(Na+K)_{25,2}}$
6	25	11	9,2	191,2	$\frac{HCO_3_{63,4}SO_4_{31,7}}{(Na+K)_{65,1}Ca_{28,2}}$
2,4	9,0	1,0	3,1	47	$\frac{HCO_3_{80}Cl_{11,7}}{Ca_{75}Mg_{13,3}(Na+K)_{11,7}}$

На территории СССР воды гидрокарбонатного класса занимают север европейской части СССР и большую часть Сибири и Дальнего Востока. Сюда относятся все реки бассейнов Балтийского, Белого, Баренцева, Карского, Восточно-Сибирского, Охотского морей и моря Лаптевых. Сумма ионов в водах этих рек колеблется от 20 до 600 мг/л, в среднем по зоне 153 мг/л. В северной части минерализации, как правило, меньше, она возрастает к югу в азиатской части СССР и юго-востоку в европейской его части. Преобладающими ионами являются гидрокарбонат-ион и кальций, содержания их колеблются в пределах 6—300 и 5—50 мг/л соответственно. В табл. 40 приведен химический состав рек гидрокарбонатного класса, а в табл. 41 — статистические оценки параметров распределения основных ионов этих рек, вычисленные по многолетним данным анализов проб воды, отобранных в различные периоды и в разные по водообильности годы. Распространение рек гидрокарбонатного класса на территории СССР помимо климатических условий объясняется широким развитием многолетней мерзлоты, экранирующей влияние подземных вод. Это обстоятельство имеет решающее значение особенно для обширной территории Сибири. Кроме того, на большей части севера европейской части СССР и Западной Сибири широко распространены хорошо промытые ледниковые отложения, что также способствует формированию слабо минерализованных вод гидрокарбонатного

Таблица 40

Химический состав рек гидрокарбонатного класса на территории СССР

Река	Сумма ионов, мг/л	Содержание (в числителе — в мг/л; в знаменателе — экв %)					
		HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$
Лена	250	108,9	36,8	36,9	36,4	9,7	31,5
		56,6	20,8	22,4	57,2	21,6	20,8
Витим	46	25,2	5,5	1,3	7,9	2,0	5,2
		53,5	34,6	11,9	59,6	26,4	14,0
Обь	187	109	13	5	28	6	26
		82	12	6	64,2	22,9	12,8
Иртыш	163	95	18	10	28	4	8
		76,8	9,3	13,8	68,9	16,2	14,8
Енисей	105	72	6,1	1,0	21	3,0	1,6
		88	9,7	2,2	78,3	18,6	3,0
Ангара	10	6	1,0	0,3	1,8	0,37	0,7
		78,1	15,6	6,3	63	23,4	14,0
Амур	66	42,6	5,0	2,3	10,1	2,6	3,5
		80,6	13,0	6,4	63,2	23,4	13,4
Магаданка	42	26,8	2,5	2,7	6,5	1,7	2,3
		77,2	9,6	13,0	57,6	26,4	16,0
Яна	99	70,2	2,0	3,2	16,4	4,4	2,5
		89,8	3,1	7,0	62,5	31,2	6,2
Луга	280	186,2	5,1	12,2	48,8	9,7	8,1
		86,5	3,3	10,2	69,1	23,5	7,4
Нева	62	32,3	5,2	7,1	9,1	0,87	7,7
		63,8	12,0	24,1	54,2	8,3	37,3
Сев. Двина	189	109,8	28,2	2,7	36	6,9	5,5
		72,9	23,9	3,2	72,9	23,1	4,0
Печора	135	77,2	6,9	15,6	26	4,2	5,5
		68,5	7,6	23,9	70,6	18,5	10,9
Печенга	36	14,2	5,3	6,4	4,5	1,5	4,3
		45,2	20,2	34,6	42,3	23,1	34,6
Подкаменная Тунгуска	251	123,2	31,3	29,0	33,0	10,7	23,4
		57,9	18,6	23,5	4,6	25,2	70,2

* В таблице приведены средние содержания ионов, вычисленные по многолетним данным.

Таблица 41

Параметры распределения основных ионов в водах рек гидрокарбонатного класса на территории СССР

Элемент	n_i^*	\bar{x} , мг/л	S^2	S	V , %	Пределы колебаний, мг/л
Ca^{2+}	30	21	160,3	12,6	60	5—50
Mg^{2+}	32	8,4	135,7	11,6	138	1—40
($Na^+ + K^+$)	29	15,2	415,3	20,4	134	1—80
HCO_3^-	30	74,3	3 056,6	55,2	74	6—300
SO_4^{2-}	30	15,9	354,1	18,8	118	1—75
Cl^-	29	11,8	444,4	21,0	177	1—110
Сумма ионов	29	153,4	14 981,1	38,5	25	20—650

* n_i — число рек, использованных при определении параметров. Для каждой из использованных рек предварительно проводилось вычисление средних многолетних данных.

класса. На общем фоне гидрокарбонатных вод выделяются реки с повышенным содержанием сульфатов и хлоридов магния или натрия. Повышенное содержание этих элементов в большинстве случаев объясняется развитием в бассейнах сноса более минерализованных осадочных пород, в том числе соленосных отложений, или выщелачиванием этих элементов из минерализованных магматических пород. В этом случае существенное значение в формировании химического состава приобретает геолого-минералогический фактор, под влиянием которого и происходит формирование аazonальных вод. В табл. 42 приведены примеры рек, химический состав и минерализация которых на общем фоне слабо минерализованных гидрокарбонатных кальциевых вод являются аazonальными.

Аналогичная зональность, обусловленная климатическими условиями и различными соотношениями тепла и влаги, наблюдается и в других странах. Так, в Северной Америке области наибольшей увлажненности приурочены к восточной части (коэффициент увлажнения 1)*, в этой же части континента преимущественно распространены реки гидрокарбонатного класса слабой минерализации. К ним относятся реки Трент, Оттава, Св. Лаврентия, Гудзон и др. (табл. 43).

В Южной Америке зона распространения рек гидрокарбонатного класса (реки Амазонка, Уругвай и др.) также совпадает с областью максимальной увлажненности.

Общая минерализация вод в зоне рек гидрокарбонатного класса в США и Канаде изменяется от 20 до 500 мг/л, постепенно увеличиваясь к западу (средняя минерализация 141 мг/л; на Аляске — от 23 до 270 мг/л, средняя

* Коэффициент увлажнения K — отношение количества осадков за год к испаряемости. Испаряемость — величина испарения, полученная в искусственных условиях при избытке влаги в испарителе (эвапариметре Вильда).

Таблица 42

Химический состав некоторых рек зоны вод гидрокарбонатного класса с повышенным содержанием SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+}

Река	Сумма ионов, мг/л	Содержание (в числителе — в мг/л; в знаменателе — экв. %)						Породы водосборной площади
		HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	
Кама	658	$\frac{295,1}{51,4}$	$\frac{68,8}{15,2}$	$\frac{111,2}{33,3}$	$\frac{53,1}{28,1}$	$\frac{37,3}{33,0}$	$\frac{96,3}{38,9}$	Соленосные отложения перми
		$\frac{96,5}{61,0}$	$\frac{29,8}{23,9}$	$\frac{13,9}{15,1}$	$\frac{31,4}{60,2}$	$\frac{8,8}{27,8}$	$\frac{9,3}{12,0}$	
Тура	188,5	$\frac{109,8}{72,9}$	$\frac{28,2}{23,9}$	$\frac{2,7}{3,2}$	$\frac{36}{72,9}$	$\frac{6,9}{23,1}$	$\frac{5,5}{4,0}$	Морские отложения перми
		$\frac{14,2}{45,2}$	$\frac{5,3}{20,2}$	$\frac{6,4}{34,6}$	$\frac{4,5}{42,3}$	$\frac{1,5}{23,1}$	$\frac{4,3}{34,6}$	
Сев. Двина	200	$\frac{108,9}{56,6}$	$\frac{36,8}{20,8}$	$\frac{36,9}{22,4}$	$\frac{36,4}{57,2}$	$\frac{9,7}{24,4}$	$\frac{31,5}{23,6}$	То же
		$\frac{25,2}{53,5}$	$\frac{5,5}{24,6}$	$\frac{1,3}{11,9}$	$\frac{7,9}{59,6}$	$\frac{2,0}{26,4}$	$\frac{5,2}{14,0}$	
Печенга	36,6	$\frac{229,3}{78,6}$	$\frac{46,9}{20,4}$	$\frac{1,8}{1,0}$	$\frac{45,5}{47,4}$	$\frac{23,5}{40,2}$	$\frac{14,3}{12,4}$	Ультрасосновные породы с сульфидной минерализацией
		$\frac{108,9}{56,6}$	$\frac{36,8}{20,8}$	$\frac{36,9}{22,4}$	$\frac{36,4}{57,2}$	$\frac{9,7}{24,4}$	$\frac{31,5}{23,6}$	
Лена	260	$\frac{25,2}{53,5}$	$\frac{5,5}{24,6}$	$\frac{1,3}{11,9}$	$\frac{7,9}{59,6}$	$\frac{2,0}{26,4}$	$\frac{5,2}{14,0}$	Кембрийские соленосные отложения
		$\frac{229,3}{78,6}$	$\frac{46,9}{20,4}$	$\frac{1,8}{1,0}$	$\frac{45,5}{47,4}$	$\frac{23,5}{40,2}$	$\frac{14,3}{12,4}$	
Витим	43,5	$\frac{229,3}{78,6}$	$\frac{46,9}{20,4}$	$\frac{1,8}{1,0}$	$\frac{45,5}{47,4}$	$\frac{23,5}{40,2}$	$\frac{14,3}{12,4}$	То же
		$\frac{229,3}{78,6}$	$\frac{46,9}{20,4}$	$\frac{1,8}{1,0}$	$\frac{45,5}{47,4}$	$\frac{23,5}{40,2}$	$\frac{14,3}{12,4}$	
Нижняя Тунгуска	360	$\frac{229,3}{78,6}$	$\frac{46,9}{20,4}$	$\frac{1,8}{1,0}$	$\frac{45,5}{47,4}$	$\frac{23,5}{40,2}$	$\frac{14,3}{12,4}$	» »
		$\frac{229,3}{78,6}$	$\frac{46,9}{20,4}$	$\frac{1,8}{1,0}$	$\frac{45,5}{47,4}$	$\frac{23,5}{40,2}$	$\frac{14,3}{12,4}$	

159 мг/л). Содержание гидрокарбонат-иона колеблется в пределах 20—230 мг/л (США) и 11—130 мг/л (Аляска), преобладающим катионом является кальций. Основные оценки параметров распределения главнейших ионов рек гидрокарбонатного класса США и Аляски приводятся в табл. 44. Так же как и на территории СССР, здесь отмечается некоторое нарушение зональности, обусловленное литолого-геохимическими особенностями пород водосборных площадей. Так, наибольшее различие в минерализации рек бассейна р. Св. Лаврентия наблюдается между притоками, дренирующими слабо минерализованные, устойчивые к выветриванию породы Канады (минерализация вод не превышает 50 мг/л), и притоками из районов распространения осадочных пород к югу от Великих Озер (общая минерализация вод колеблется от 100 до 500 мг/л).

Таблица 43

Химический состав рек Северной и Южной Америки в районах высокой увлажненности ($K > 1$)

Река	Сумма ионов, мг/л	HCO_3^-		SO_4^{2-}		Cl^-		Ca^{2+}		Mg^{2+}		$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	
		мг/л	экв%	мг/л	экв%	мг/л	экв%	мг/л	экв%	мг/л	экв%	мг/л	экв%
Трент (Канада)	156	102,1	53,9	13,1	13,6	1,8	2,5	31,8	79,9	4,8	19,6	2,7	0,5
Св. Лаврентия (США)	174	95,2	67,8	19,5	17,4	12,0	14,8	31,4	68,3	8,5	3,0	7,2	28,7
Гудзон (США)	165	93	69,7	25,0	24,5	5,0	6,4	32,0	73,4	4,9	18,3	6,8	8,2
Саванна (США)	35	20,0	71,7	3,1	13,0	2,4	15,2	4,0	43,5	1,2	21,7	4,5	34,8
Алтамаха (США)	46	27	74,6	3,3	11,9	2,9	13,5	6,2	52,5	1,4	18,6	5,2	28,8
Апалачикола (США)	83	57	88,6	0,6	0,9	3,9	10,5	16	76,2	0,8	5,7	4,9	18,1
Томбигби (США)	100	63	83,7	6,0	9,7	2,8	6,5	17	69,1	1,7	11,4	9,9	19,5
Юкон (США, Аляска)	204	121,2	80,8	25,5	17,8	1,4	1,4	42,5	70,7	8,4	22,8	4,8	7,0
Амазонка (Юж. Америка)	47	29,4	80	2,6	8,3	2,4	11,7	9,0	75	1,0	13,3	2,9	11,7
Уругвай (Юж. Америка)	30	19,4	90,1	1,6	8,5	0,2	1,4	3,9	53,5	1,1	25,4	2,7	21,1

Таблица 44

Параметры распределения основных ионов в реках гидрокарбонатного класса

Элемент	n_i	\bar{x} , мг/л	S^2	S	V , %	Пределы колебаний, мг/л
<i>США (без Аляски)</i>						
Ca^{2+}	35	22,8	338,7	18,4	80	4—90
Mg^{2+}	35	5,8	24,2	4,9	84	1—25
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	34	8,8	69,8	8,3	94	2—39
HCO_3^-	35	63,2	2 982,3	54,5	86	20—230
SO_4^{2-}	35	23,8	809,3	28,4	119	3—120
Cl^-	35	10,1	203,7	14,2	140	1—75
Сумма ионов	35	141	11 613	107,8	76	19—510
<i>Аляска</i>						
Ca^{2+}	8	26,5	223,1	14,9	56	4—50
Mg^{2+}	7	4,3	14,3	3,8	88	0,5—9
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	7	5,3	3,6	1,9	36	2—7
HCO_3^-	7	77,5	2 697	51,9	67	11—130
SO_4^{2-}	8	17,6	102,1	10,1	57	2—30
Cl^-	7	3,6	4,6	2,1	58	1—7
Сумма ионов	7	159,1	7 948,8	88,6	56	23—270

Таблица 45

Химический состав сульфатных и гидрокарбонатно-сульфатных рек земного шара, мг/л

Река	Сумма ионов, мг/л	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	Формула химического состава
Ишим (СССР)	1127	287	211	287	132	50	160	—
Амударья (СССР)	369	140,4	78,9	45,4	89,5	3,2	11,4	$\frac{\text{HCO}_3 44 \text{SO}_4 31,4 \text{Cl} 24,6}{\text{Ca} 85,6 \text{Mg} 5 (\text{Na} + \text{K}) 9,4}$
Сырдарья (СССР)	403	153,1	105,3	35,9	105,8	1,2	1,2	$\frac{\text{HCO}_3 46,2 \text{SO}_4 40,4 \text{Cl} 13,4}{\text{Ca} 97,2 \text{Mg} 1,8 (\text{Na} + \text{K}) 1,0}$
Сев. Донец (СССР)	829	246,4	163	171,5	114	17,9	116,3	$\frac{\text{HCO}_3 33 \text{SO}_4 27,6 \text{Cl} 37,4}{\text{Ca} 46,6 \text{Mg} 12 (\text{Na} + \text{K}) 41,4}$
Кальмиус (СССР)	1351	268	480	210	173	51,5	169	$\frac{\text{HCO}_3 21,6 \text{SO}_4 49,4 \text{Cl} 25,2}{\text{Ca} 46,6 \text{Mg} 21 (\text{Na} + \text{K}) 36,2}$
Огайо (США)	223	51,5	87,5	21,5	34,9	8,1	20,1	$\frac{\text{SO}_4 66,9 \text{HCO}_3 30,9 \text{Cl} 2,2}{\text{Ca} 63,9 \text{Mg} 24,6 (\text{Na} + \text{K}) 11,4}$
Рио-Гранде (США)	424	155,8	104	43,5	58,8	11,5	50,1	$\frac{\text{HCO}_3 42,9 \text{SO}_4 36,4 \text{Cl} 20,7}{\text{Ca} 49,3 \text{Mg} 15,8 (\text{Na} + \text{K}) 34,8}$
Пекос (США)	2406	119	1270,7	548,5	402,5	101,5	365,9	$\frac{\text{SO}_4 60,3 \text{Cl} 35,2 \text{HCO}_3 4,4}{\text{Ca} 45,8 \text{Mg} 19 (\text{Na} + \text{K}) 35,2}$
Колорадо (США)	481	152	155,4	40	58,5	19,3	55,4	$\frac{\text{SO}_4 37,2 \text{HCO}_3 36,4 \text{Cl} 16,5}{\text{Ca} 42,4 \text{Mg} 23,2 (\text{Na} + \text{K}) 33,7}$
Ориноко (Юж. Америка)	44	22	8,8	1,0	3,2	0,5	8,7	$\frac{\text{HCO}_3 63,4 \text{SO}_4 31,7 \text{Cl} 4,9}{\text{Ca} 28,2 \text{Mg} 7 (\text{Na} + \text{K}) 65,1}$
Араука (Юж. Америка)	258	125	38	27	40	11	17,2	$\frac{\text{HCO}_3 56,9 \text{SO}_4 21,9 \text{Cl} 21,1}{\text{Ca} 55,5 \text{Mg} 25 (\text{Na} + \text{K}) 19,4}$
Сенегал (Зап. Африка)	60	30	11	3	10	1	4,9	$\frac{\text{HCO}_3 62 \text{SO}_4 27,8 \text{Cl} 10,1}{\text{Ca} 63,3 \text{Mg} 10,1 (\text{Na} + \text{K}) 26,6}$

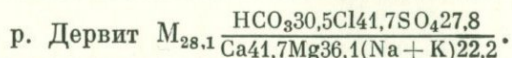
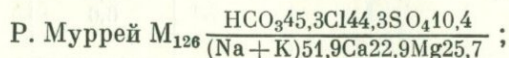
Реки бассейна Атлантического побережья характеризуются гидрокарбонатным кальциевым составом с несколько повышенным количеством ионов хлора и натрия в результате привноса их из океана с осадками и пылью.

Зона развития сульфатных вод на земном шаре имеет гораздо меньшее распространение. Она приурочена к районам слабого и неустойчивого увлажнения. На территории СССР эта зона расположена на юге европейской части СССР и Западной Сибири и совпадает с районами распространения степей и частично полупустынь. Наиболее характерна для этих рек повышенная, а иногда высокая минерализация.

В Северной Америке зона сульфатных вод расположена к западу от зоны гидрокарбонатных вод и занимает территорию бассейнов рек Сакраменто, Огайо, Рио-Гранде, Пекос и др. (К этой зоны колеблется от 0,33 до 0,55).

В Южной Америке зона сульфатных и гидрокарбонатно-сульфатных вод также совпадает с районами невысокой увлажненности ($K = 0,33-0,55$). Химический состав некоторых рек приводится в табл. 45. По катионному составу эти воды преимущественно кальциевые, иногда значительно возрастает содержание натрия.

Зона распространения рек с водами хлоридного класса занимает еще меньшую площадь. В СССР она составляет около 7% площади всех бассейнов — это преимущественно степные районы и полупустыни. Преобладающими катионами в водах хлоридного класса являются ионы натрия. Минерализация этих вод, как правило, высока, обычно выше 1000 мг/л, реже от 500 до 1000 мг/л. Реки со значительным содержанием хлоридов, но сравнительно невысокой минерализации встречены в Австралии. Считается, что в данном случае основным источником хлористого натрия в речных водах являются атмосферные осадки.



Состав речной воды крупных рек, часто пересекающих ряд различных географических зон и принимающих множество притоков, формирование химического состава которых происходит в различных физико-климатических и геологических условиях, нарушают закономерность в распределении химического состава речных вод. Они как бы являются совокупностью ряда более мелких речных бассейнов. Таковыми являются реки Волга, Обь, Енисей, Миссисипи и др.

Кроме того, как уже отмечалось, воды рек всех речных бассейнов обладают максимальной изменчивостью состава во времени, зависящей от количества выпадающих осадков, условий таяния снега, преобладающего источника питания и т. д. Приведенные выше данные являются усредненными и рассчитаны по многолетним данным. Они отражают общие закономерности распределения химических элементов и минерализации в речных водах.

Микроэлементы. Помимо описанных выше основных компонентов, определяющих характер химического состава речных вод, в них присутствует большое число других химических элементов, содержание которых в естественных условиях чрезвычайно мало. Это так называемые микроэлементы. Концентрация их в водах измеряется единицами и десятками микрограмм в литре. Однако с точки зрения использования биосферой микроэлементы играют чрезвычайно существенную роль. Одни из них совершенно необходимы для жизни растений, живых организмов и человека, другие уже в ничтожных количествах оказывают губительное действие на все живое, третьи в малых количествах необходимы для жизни, а в больших — губительны. Геохимия микроэлементов в речных водах в настоящее время изучена недостаточно. Однако в последние годы в связи с развитием геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых, а также со все возрастающими масштабами загрязнения природных вод производственными стоками все большее

Растворимость природных минералов свинца, меди и цинка в водных растворах
(по Е. Е. Беля)

Состав растворителя	pH	Галенит	Халькозин
H ₂ O, дистиллированная	5,7	0,05	0,02
H ₂ O + CO ₂	3,8	0,41	0,2
H ₂ O + NaCl (1—20 г/л)	6,3—6,8	0,07—2	0,03—1,2
H ₂ O + NaCl (20—300 г/л)	6,2—6,6	2—1,2	1,2—1
H ₂ O + NaCl + CO ₂	4,6	8	2,5
H ₂ O + Ca(HCO ₃) ₂ (8—15 мг-экв/л)	6,1—5,95	0,2—0,25	0,15
H ₂ O + NaHCO ₃ (1—10 г/л)	8,5—8,6	0,01—0,02	0,06—0,15
H ₂ O + Na ₂ SO ₄ (10 г/л),	6,5	0,06	0,02
H ₂ O + CaCl ₂ (100 г/л)	6,6	1	0,5

внимание уделяется изучению микроэлементов в природных водах, их геохимии и характеру распределения.

Как указывалось выше, в естественных условиях концентрация микроэлементов в водах мала. Это определяется целым рядом факторов, таких как:

- 1) низкое содержание микроэлементов в породах литосферы;
- 2) низкая растворимость природных минералов, содержащих эти элементы;
- 3) влияние ионного состава воды (особенно величин pH и Eh) на устойчивость химических элементов в природных растворах;
- 4) адсорбция различными сорбентами;
- 5) извлечение элементов из вод бактериями и живыми организмами.

Растворимость природных минералов в подземных и поверхностных водах зависит в значительной степени от ионного состава последних. В табл. 46 приводятся экспериментальные данные, иллюстрирующие растворимость сульфидов и окислов меди, свинца и цинка в разбавленных водных растворах различного состава. Существенное влияние на содержание микроэлементов и соотношение между ними в природных водах оказывают растения. Они усваивают в заметных количествах необходимые им элементы, такие как медь, железо, молибден, фосфор и др. Отмирая, растения отдают усвоенные элементы почвам, из которых они снова поступают в воды. Ряд элементов (фтор, иод и др.) накапливаются в отдельных провинциях в результате биогенной аккумуляции. Однако такое влияние растений не имеет зонального характера, а проявляется лишь на отдельных участках, там, где в составе растительных группировок развиты растения, склонные к селективной концентрации элементов.

Подводя итоги вышесказанному, подчеркнем еще раз, что содержание микроэлементов в реках за счет естественных факторов весьма незначительны. В табл. 47 приведены оценки статистических параметров распределения микроэлементов в реках СССР и некоторых зарубежных стран. Далее, в табл. 48 приводятся средние содержания микроэлементов в речных водах в растворенном

Таблица 46

разного химического состава при нормальных температуре и давлении, мг/л
ковой, 1970 г.)

Халькопирит	Сфалерит	Церуссит	Смитсоннит	Малахит	Англезит
0,01	0,04	0,1	0,2	0,08	20
0,04	0,15	10	10	7,5	20
0,01—0,04	0,05—0,5	0,14—0,9	0,2—0,4	0,1—0,3	20—40
0,04—0,03	0,5—0,35	0,9—1,5	0,4—0,6	0,3—0,4	40—200
0,1	1	—	—	—	—
0,03	0,1	4	2	3	6—4
0,02—0,04	0,015—0,04	0,2	0,1	0,4—0,6	0,2
0,01	0,03	3,5	1,5	1	3,5
0,04	0,25	1,5	1	0,5	20

состоянии и в виде взвесей, вычисленные по данным ряда авторов. Как следует из табл. 48, существенного различия в содержании микроэлементов в реках с различным классом химического состава вод не наблюдается. Как правило, значительно возрастает количество веществ, переносимых во взвешенном состоянии в реках сульфатного и гидрокарбонатно-сульфатного классов.

Говоря о распределении микроэлементов в природных водах, мы с сожалением должны признать, что средние цифры, приведенные в табл. 47, в подавляющем большинстве (за исключением вод Западной Африки) представляют речные воды, в той или иной степени загрязненные в результате деятельности человека. Практически все крупные реки Европы, Азии и Северной Америки попадают в эту категорию, что легко объяснимо извечной тягой расположения населенных пунктов и промышленных комплексов вблизи источников пресной воды.

Каково же содержание микроэлементов в водах чистых рек? Вопрос этот в настоящее время может быть решен лишь с некоторой степенью приближения, зависящей главным образом от порога чувствительности существующих аналитических методов. В табл. 49 приведены оценки параметров распределения некоторых наиболее интересных с точки зрения влияния на биосферу микроэлементов в водах чистых рек, основанные на статистическом анализе данных опробования нескольких сотен рек СССР и США [309]. Некоторое увеличение концентраций микроэлементов в водах небольших рек наблюдается в районах месторождений или на участках разгрузки подземных вод, дренирующих месторождение. Абсолютные значения содержаний этих элементов в водах сравнительно невелики (табл. 50), но они резко выделяются на фоне вод, находящихся вне зоны влияния рудных участков. Чрезвычайно высокие содержания микроэлементов, о которых будет сказано ниже, обнаруживаются в водах, загрязненных стоками промышленных предприятий. Часто эти концентрации бывают опасны для человека, животных, рыб и растений.

Таблица 47

Оценки статистических параметров распределения микроэлементов в реках
(в растворенном виде)

Элемент	n_i	\bar{x} , мкг/л	S^2	S	$V, \%$	Пределы колебаний, мкг/л
СССР						
<i>Бассейны Балтийского, Белого и Баренцева морей</i>						
Br	22	17,5	60	7,6	43	8—28
I	22	10	45	6,7	67	3—12
V	11	0,9	1,96	1,4	88	0,2—2
Mn	12	11	39	6,2	56	1—19
Ni	10	1,2	0,98	0,99	82	1—3
Cu	12	6	13	3,6	60	3—12
Zn	17	29	424	20	68	8—57
<i>Бассейны морей Северного Ледовитого океана</i>						
Br	15	14	23	4,8	34	8—30
I	15	7	18	4,3	61	3—15
V	10	2	0,33	0,57	28	1—19
Cu	14	10	36	6	60	3—23
<i>Бассейн Каспийского моря</i>						
Br	12	28	47	6,9	27	20—33
I	12	11	31	5,6	50	6—17
V	10	2	1,5	1,2	60	1—4
Ni	11	2	1	1	50	1—5
Cu	20	6	17,9	4,2	70	2—18
Zn	22	16	91,8	9,6	60	5—35
<i>Бассейны Черного и Азовского морей</i>						
Br	11	46	474	21,8	47	14—131
I	11	17	93,8	9,6	56	7—42
V	20	2	0,66	0,81	40	1—4
Mn	23	18	290	17	94	2—124
Ni	14	3	1,1	1	30	1—6
Cu	14	6	14	3,8	63	2—17
Zn	14	19	185	13,5	71	4—38
<i>Бассейн Аральского моря</i>						
Br	8	48	72	8,5	16	40—57
I	8	8	20	4,5	17	4—13
Cu	10	13	119	10	77	6—29
Mo	10	6	18	4,3	71	2—11

Продолжение табл. 47

Элемент	n_i	\bar{x} , мкг/л	S^2	S	$V, \%$	Пределы колебаний, мкг/л
США						
As	—	6	—	—	—	<10—1100
Cd	—	2,2	—	—	—	<1—130
Cr ⁶⁺	—	0,9	—	—	—	<1—19
Co	—	2,5	—	—	—	<1—4500
Pb	—	4,7	—	—	—	<1—890
Zn	—	50	—	—	—	<10—42 000
Hg	—	0,4	0,9	0,96	240	<0,1—6,0
Западная Африка						
Cu	—	3	3,8	1,9	63	2—8
Co	—	0,5	—	—	—	0—2
Zn	—	5	1,9	1,38	8,6	3—7
Ni	—	0,7	0,06	0,24	30	0,5—15

Примечания. 1. При составлении таблицы использованы данные: [153, 154, 310, 331].
2. Средние значения для США вычислены без учета крайних значений из-за интенсивного загрязнения.

Таблица 48

Средние содержания микроэлементов в речных водах, мкг/л

Элемент	Реки гидрокарбонатного состава		Реки сульфатного и гидрокарбонатно-сульфатного состава	
	в растворе	во взвешенных твердых частицах	в растворе	во взвешенных твердых частицах
Br	14—17	—	28—48	—
I	7—10	—	8—17	—
V	9—2	7—10	2	20—115
Mo	Нет	0,2	—	—
Co	»	1,2—2,0	Нет	3—20
Ni	0—1,2	3—8	0,7—3,0	32—67
Cu	6—10	2—8	6—13	10—77
Zn	29—33	15—48	5—19	60—715
Pb	Нет	15	Нет	8—67
Hg	0,01—2,8	—	—	—
Cd	0—5	—	—	—
As	0—10	—	—	—
Cr	<1	—	—	—

Примечания. 1. При составлении таблицы использованы данные: [153, 154, 307, 310].
2. Прочерк обозначает отсутствие данных; «нет» — содержания элементов ниже порога чувствительности; порог чувствительности анализа в источниках не указан.

Таблица 49

Оценки параметров распределения содержащий некоторых микроэлементов в водах чистых рек, мкг/л

Элемент	\bar{x}	S	Пределы колебания с вероятностью 0,001 для граничных значений *
Zn	8	2,5	0,5—15,5
Pb	0,6	0,191	0,03—1,2
Cd	0,6	0,203	0,0—1,2
Cu ²⁺	0,6	0,187	0,04—1,16
Co	0,6	0,189	0,03—1,2
As	<5	—	—
Hg	<0,2	—	—

* Содержания ниже 10 мкг/л приняты за 5 мкг/л; ниже 1 мкг/л — за 0,5 мкг/л.

Таблица 50

Привнос цинка и кадмия в речные воды в районе разрабатываемых полиметаллических месторождений (Англия), мкг/л [312]

Место взятия пробы	Zn	Cd
Притоки р. Конвей, дренирующие площадь месторождений	850	2,5
Притоки р. Конвей, дренирующие неминерализованные площади	23,65	0,43
Река Конвей	37,52	0,50

Сток растворенных веществ. Под стоком растворенных веществ понимается выносимое реками с данной территории в течение определенного отрезка времени (обычно года) количество неорганических и органических веществ, находящихся в растворе в ионно-молекулярном и коллоидном состоянии. Солевой сток определяется размером водного стока и содержанием растворенных веществ. Количество выносимых водой солей огромно. По данным О. А. Алёкина, оно составляет для территории СССР 384 млн. т в год, в том числе в океан 276 млн. т (72%), в бессточную область 108 млн. т (28%). Ионный сток в океан по различным частям света приводится в табл. 51.

Исследования Т. Х. Колесниковой и Г. С. Коновалова [150—151] показали, что величина выноса в океан реками с территории СССР составляет (в т/год): брома 56 200; иода 22 650; меди 43 230; цинка 132 830. В Арало-Каспийский бессточный бассейн выносятся (т/год): брома 15 940; иода 3220; меди 5210; цинка 12 880. Река Дунай выносит в Черное море (т/год): брома 7820; иода 2940; меди 1250 и цинка 4770.

Приведенный выше обзор химического состава речных вод, формирующихся в естественных условиях, показывает, что, несмотря на большое разнообразие в их составе, средние содержания элементов характеризуются довольно устойчивым равновесием, свойственным для данной речной системы, сформировавшейся в геологический период времени.

Роль донных осадков поверхностных водотоков и озер для оценки степени концентрации микроэлементов в водах. Тонкие взвешенные неорганические и органические частицы твердого вещества являются неотъемлемой составной частью поверхностных водотоков. Будучи хорошими сорбентами тонкодисперсные частицы несут в себе двойную геохимическую информацию. Во-первых, они характеризуют породы и почвы в бассейне сноса, частью которых являются.

Таблица 51

Ионный сток в океан [6]

Континент	Площадь, млн. км ² .	Водный сток, км ³	Ионный сток, млн. т/год	
			общий	SO ₄ ²⁻ -природн.*
Азия	42,275	12 850	583	94
Африка	29,8	5 390	425	31
Сев. Америка	20,4	4 655	421	37
Юж. Америка	18,0	7 450	442	39
Европа	11,32	2 845	222	17
Австралия	7,965	350	79	—
Суша (в целом)	129,76	33 540	2172	268

* По [335].

Во-вторых, адсорбируя из воды растворенные микроэлементы, тонкодисперсные частицы могут служить четким показателем присутствия аномальных концентраций микроэлементов в водах.

Подобные свойства илисто-глинистой фракции переносимого водами материала уже в течение ряда лет успешно используются при геохимических поисках месторождений полезных ископаемых (метод «донных осадков», или «потоков рассеяния»). Этот метод основан на том, что месторождения руд тех или иных металлов, расположенные в бассейне сноса водотока, в процессе разрушения под воздействием агентов выветривания «загрязняют» донные осадки водотока ионами металлов и сопровождающих их химических элементов, сконцентрированными в рудах. Отбирая пробы илисто-глинистой фракции донных осадков рек и ручьев и зная оценки параметров фонового распределения микроэлементов в донных осадках, можно путем сравнения выделить участки водотоков с аномальным распределением микроэлементов. Следуя за аномальными концентрациями в пробах вверх по течению водотока, геохимики-поисковики в конечном итоге выявляют источник контаминации вод и донных осадков, даже если последний скрыт под почвами или наносами.

В поисковой геохимии накоплен обширный фактический материал о фоновом распределении микроэлементов в донных осадках, который может быть использован в качестве критерия при оценке степени загрязненности поверхностных водотоков и озер не только в результате естественных причин, но и в связи с деятельностью человека.

Фоновые содержания микроэлементов в илисто-глинистой фракции донных осадков поверхностных водотоков близки содержаниям этих элементов в глинах.

ГИДРОХИМИЯ ОЗЕР

Озера по сравнению с реками имеют очень замедленный водообмен, поэтому при формировании их химического состава даже в сходных с реками климатических и геохимических условиях между ними наблюдаются значительные различия. Например, если реки засушливых областей имеют минерализацию, редко превышающую 1—2 мг/л, то минерализация озер этой же климатической зоны изменяется в весьма широких пределах — от нескольких десятков миллиграммов до сотен граммов на литр.

По степени минерализации принято различать озера пресные, солоноватые и соленые.

Общая минерализация пресных озер составляет < 1 г/л. Они формируются в условиях избыточного и достаточного увлажнения и имеют постоянный в течение года сток.

Соляные озера характеризуются общей минерализацией воды свыше 25 г/л. Они формируются в районах с засушливым климатом, в условиях высокого испарения с поверхности, весьма незначительного стока или полного его отсутствия. Это приводит к накоплению в воде озера различных солей, поступающих с притоками.

Солоноватые озера характерны для районов недостаточного увлажнения. Они имеют сток в отдельные сезоны года, при этом в системе приток — озеро — сток устанавливается некоторое равновесие, определяющее минерализацию воды в озере. Величина минерализации солоноватых озер колеблется в пределах 1—25 г/л.

Пресные и солоноватые озера имеют очень широкое распространение. Состав вод в озерах весьма разнообразен (табл. 52) и определяется условиями окружающей среды. Основными ионами, характеризующими химический состав озерной воды, являются как и для всех природных вод, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ . Основной состав вод формируется в результате подвижного равновесия между приходными и расходными составляющими солевого баланса [6]:

$$S_{\text{пр}} + S_{\text{атм. ос}} + S_{\text{гр}} = S_{\text{ст}} + S_{\text{эол}} + S_{\text{фил}} + S_{\text{ос}},$$

- где $S_{\text{пр}}$ — соли, вносимые притоками;
 $S_{\text{атм. ос}}$ — соли, вносимые атмосферными осадками и пылью;
 $S_{\text{гр}}$ — соли, вносимые грунтовыми водами;
 $S_{\text{ст}}$ — соли, выносимые стоками;
 $S_{\text{эол}}$ — соли, выносимые ветром;
 $S_{\text{фил}}$ — соли, теряемые при фильтрации;
 $S_{\text{ос}}$ — соли, выпадающие в осадок.

Основное значение в формировании химического состава пресных озер имеет соотношение между $S_{\text{пр}}$ и $S_{\text{ст}}$. В отличие от рек химический состав озер и его гидрохимический режим во многом определяются размерами, площадью поверхности, глубиной и конфигурацией озера. В изменении состава озерных вод наблюдается та же закономерность, что и в речных водах — с ростом

Таблица 52

Химический состав некоторых пресных и солоноватых озер мира, мг/л [307]

Озера		HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^{++}\text{K}^{+}$	Сумма ионов, мг/л
Пресные	<i>Сев. Америка:</i>							
	Ниписсинг	26,2	8,5	1,0	9,0	3,6	3,8	52
	Симкое	134,2	13,6	3,0	39,5	6,3	1,8	198
	Супериор	50,0	4,8	1,5	14,1	3,7	3,4	77
	Эри (у впадения р. Ниагара)	117,7	22,1	14,8	38,1	8,5	7,7	209
	Эри (у г. Гурона)	121	28	17	39	8,7	8,2	222
	Онтарио (у г. Торонто)	113,5	20,3	15,6	36,9	7,8	8,9	203
	Великое	4,5	6,4	3,3	3,9	3,2	5,6	27
	<i>Европа:</i>							
	Кохельзее	220	33,6	1,1	56	14	3,5	328
	Цюрихское	145	11,1	0,83	41	7,2	2,3	207
	Балатон	197	110	15,2	45,3	65,7	48,2	481
	<i>СССР:</i>							
	Байкал (поверхность)	59,2	4,9	1,8	15,2	4,2	6,1	9,1
	Байкал (1000 м)	58,6	4,4	2,0	15,2	4,4	4,9	89
	Ладожское	40,2	2,5	7,7	7,1	1,9	8,6	68
	Телецкое	48,6	2,8	0,8	12,4	2,1	1,73	68
	Онежское	20,4	1,3	1,5	54,2	1,6	1,5	80
	Севан	414,7	16,9	62,9	33,9	55,9	77,3	662
	<i>Австралия и Нов. Зеландия:</i>							
	Ротома	15,3	Нет	40,8	4,6	1,2	40,5	102
	Артур	8	»	4,5	3,4	1,2	3,8	21
Великое	3,6	»	2,5	1,6	0,5	2,0	10	
<i>Африка:</i>								
Георг	115,3	2,5	10	22,4	6,0	—	156	
Эдвард	617,9	24,5	35	13,3	48,8	—	739	
Виктория	—	3,4	7,2	2,0	—	7,8	20,4	
Танганьика	415,2	4,0	28	15,2	43,7	64,2	570	
Солоноватые	Виннемука (США)	571	135	1 725	20	18	1 321	3 790
	Пирамид (США)	390	264	1 960	10	113	1 630	5 367
	Игл (США)	870	1,6	22	4,5	49	220	1 167
	Девилс (США)	1424	13 600	2 870	110	1420	6 180	25 604
	Балхаш (СССР)	492,7	893	574	25,1	294	1 475	3 754
	Иссык-Куль (СССР)	240	2 115	1 585	114	17,9	63,2	4 135
	Аральское (СССР)	202	164,8	73,6	94,1	17,9	63,2	616

Продолжение табл. 52

Озера		HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl-	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	Сумма ионов, мг/л
Солоно- ватые	Ван (Турция)	300	6 800	69 500	150	3710	39 520	119 980
	Рудольф (Африка)	1304	56	429	5,0	4,0	770	2 568
	Валенсия (Юж. Африка)	413	340	42	24	65	200	1 084
	Эскондида (Юж. Америка)	2004	5,4	Нет	67	6,6	1,7	2 085

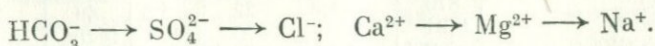
Таблица 53

Параметры распределения главных ионов в водах пресных озер мира

Район	\bar{x} , мг/л	S ²	V, %	Пределы колебаний, мг/л	Район	\bar{x} , мг/л	S ²	V, %	Пределы колебаний, мг/л
<i>Гидрокарбонат-ион</i>					<i>Кальций-ион</i>				
Сев. Америка	97	3 397	60	8—285	Сев. Америка	26	585	93	2—81
Европа	138	6 394	58	4—216	Европа	28	518	81	1—59
СССР	97	19 008	114	20—415	СССР	28	337	66	7—54
Австралия	20	357	94	4—61	Австралия	3	1,2	37	2—5
Африка	391	25 903	41	115—618	Африка	12	42	54	2—22
<i>Сульфат-ион</i>					<i>Магний-ион</i>				
Сев. Америка	12	76,8	73	2—28	Сев. Америка	5	6	49	2—9
Европа	8	54	91	1—34	Европа	7	16	57	1—19
СССР	5	34	117	1—17	СССР	11	473	198	2—56
Австралия	5	38	123	0—13	Австралия	1,3	0,3	42	1—2
Африка	5	76	174	2—24	Африка	29	474	75	5—49
<i>Хлор-ион</i>					<i>Натрий-ион</i>				
Сев. Америка	10	137	117	1—40	Сев. Америка	7	20,7	64	2—18
Европа	11	136	106	1—39	Европа	8	80	112	2—26
СССР	13	611	190	1—63	СССР	17	729	159	2—77
Австралия	14	218	105	2—37	Австралия	19	280	88	2—46
Африка	22	125	51	7—35	Африка	70	2555	72	8—149

Примечание. Параметры определены вероятностно-статистическим методом по многолетним данным.

минерализации наблюдается относительный рост ионов в следующей последовательности:



В пресных озерах преобладают гидрокарбонатные ионы (4—600 мг/л), второе место занимает сульфат-ион (2—40 мг/л), содержание хлор-иона ко-

Таблица 54

Химический состав некоторых соляных озер мира, мг/л [307]

Озеро	Общая минерализация, г/л	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺
Некоторые озера Британской Колумбии	75,3	53 600	Следы	800	Следы	Следы	20 900
<i>США:</i>							
Гуденоух	185	118 330	6 240	6 660	—	470	48 280
Ласт Ченс	191	102 810	25 470	7 240	—	890	52 880
Лонг Лейк	27,1	10 280	8 360	520	380	160	7 440
Айрон Маск	279	6 200	203 900	700	Следы	34 200	34 200
Литл Манитоу	107	554	51 720	23 295	514	11 160	17 950
Редберри	13,1	483	9 086	147	71,5	1 590	1 547
<i>СССР:</i>							
Сакское	111	240	7 620	61 300	1000	5 430	35 700
Бол. Богатое	352	2 640	95 200	137 800	210	19 200	97 300
Кучук	281	500	44 500	121 600	500	11 200	82 300
Экибастуз	73,5	396	5 722	40 402	2502	3 258	21 084
Туз	105	384	3 633	62 007	2823	3 560	32 628
Наргиз	65,1	156	4 218	36 950	1274	1 475	20 550
Махариу	121,0	228	8 320	180 200	580	4 383	109 400

леблется в пределах 1—60 мг/л. Из катионов преобладает Ca²⁺ (2—140 мг/л), содержание иона магния изменяется от 2 до 60 мг/л. В табл. 53 приводятся параметры распределения основных ионов для пресных озер мира.

Соляные озера характеризуются минерализацией, близкой к насыщению. Химический состав их определяется теми же основными ионами. Как указывалось выше, минерализация озер определяется физико-географическими условиями (климатом, наличием стока и т. д.), это и вызывает зональное распространение соляных озер. Они, как правило, приурочены к районам, в которых среднегодовые величины испарения преобладают над количеством выпадающих осадков. В СССР зона минеральных озер (соляных озер) занимает южную зону степей, полупустынь и пустынь и тянется от нижнего течения Дуная до Дальнего Востока. В Северной Америке соляные озера сосредоточены преимущественно в северо-западной бессточной зоне, в Азии они расположены в северной части Ирана и Индии, которые по своим природным условиям как бы являются продолжением пустынь и полупустынь Средней Азии. В табл. 54 приводится химический состав некоторых соляных озер мира.

М. Г. Валяшко [34] выделил три основных типа соляных озер:

1. Карбонатный, или содовый. Основные компоненты — CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl⁻, Na⁺, (K⁺), Ca²⁺, Mg²⁺.

Таблица 55

Оценка параметров распределения микроэлементов в водах соленых озер [307, 309]

Элемент	\bar{x} , мг/л	S^2	S	V , %	Пределы колебаний. мг/л
<i>Карбонатные озера</i>					
HCO_3^-	23,5	1865	43	183	5,5—118,330
SO_4^{2-}	5,593	60	7,7	138	0—3,6
Cl^-	6,9	324	18	261	0—1,4
Ca^{2+}	0,018	602	24,5	133	0—0,6
Mg^{2+}	0,17	0,09	0,3	176	0—0,5
Na^+	14	371	19	138	0—18,4
<i>Сульфатные озера</i>					
HCO_3^-	0,9	2,6	1,6	179	0,1—6,2
SO_4^{2-}	40	3416	58	146	1,3—204
Cl^-	62,6	4380	66	106	0,1—180,5
Ca^{2+}	0,9	0,76	0,87	97	0—2,5
Mg^{2+}	5,5	31	5,6	101	0,1—19,2
Na^+	39	1742	41,7	107	0,5—109,4

Характерные соотношения:

$$K_{n_1} = \frac{\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} > 1; \quad K_{n_2} = \frac{\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} \gg 1;$$

$$K_{n_3} = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Ca}^{2+}} \gg 1; \quad K_{n_4} = \frac{\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-}{\text{Ca}^{2+}} \gg 1.$$

2. Сульфатный тип. Основные компоненты — SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} .
Характерные соотношения:

$$K_{n_1} = \frac{\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} \leq 1; \quad K_{n_2} = \frac{\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} \geq 1;$$

$$K_{n_3} = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Ca}^{2+}} \gg 1; \quad K_{n_4} = \frac{\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-}{\text{Ca}^{2+}} \geq 1.$$

3. Хлоридный тип. Основные компоненты — Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .
Характерные соотношения: $K_{n_1} \ll 1$; $K_{n_2} \ll 1$; $K_{n_3} \leq 1$; $K_{n_4} < 1$.

При поступлении в озеро вод с соотношением ионов $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ соответствующих климатических условиях создаются предпосылки для накопления в озерной воде гидрокарбонатного иона и формирования карбонатных озер. При наличии в водах, питающих озеро, соотношения ионов $\text{HCO}_3^- <$

Таблица 56

Распределение некоторых микроэлементов в водах 45 озер США [309]

Мышьяк		Кадмий		Хром ⁶⁺		Кобальт		Свинец		Цинк		Ртуть	
мкг/л	число озер	мкг/л	число озер	мкг/л	число озер	мкг/л	число озер	мкг/л	число озер	мкг/л	число озер	мкг/л	число озер
<5	35	<1	18	<1	29	<1	19	<1	11	<10	19	<0,5	38
5	2	1	17	1	14	1	7	1-2	12	10-20	9	0,3	1
10	5	2	1	2	2	2	13	3-4	5	30-50	7	0,5	3
20	2	3	4	2	2	3	2	5-6	7	60-90	4	0,7	1
30	1	5	3			4	1	7-8	4	100	2	0,8	1
		7	1			5	1	10-14	4	210	1	1,7,	1
		18	1			6	1	20	1	230	1		
						15	1	25	1	310	1		
						3	1			380	1		
Среднее: 4		1,8		0,7		2,5		4,5		47		0,3	

Примечание. При расчете средних содержаний менее порога чувствительности приняты: 2 мкг/л для мышьяка; 0,5 мкг/л для кадмия, хрома, кобальта, свинца; 5 мкг/л для цинка и 0,2 мкг/л для ртути.

$< \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ в озере аккумулируются сульфатные и хлоридные ионы; в таком случае образуются сульфатные озера. Хлоридные озера формируются обычно при питании озера притоками, в которых ионы хлора преобладают над остальными. Минерализация соляных озер и концентрация главных ионов колеблется в широких пределах (табл. 55).

Микроэлементы в озерных водах. Информация о распределении микроэлементов в озерах очень ограничена. Известно, что в некоторых соляных озерах происходит накопление редких щелочных металлов (главным образом лития) и бора до уровня, оправдывающего промышленное извлечение этих элементов. Характерным примером служат рассолы пересохшего оз. Серлз, содержащие 0,01% Li_2O (обычно в водах озер содержится 1—10 мг/л лития). Наиболее полными в настоящее время являются данные по озерам США, которые в 1970 г. были опробованы Геологической службой страны на семь микроэлементов, оказывающих наибольшее влияние на развитие биосферы, — мышьяк, кадмий, хром (шестивалентный), кобальт, свинец, цинк и ртуть [309]. Обобщение этих материалов, охватывающих 45 озер, позволяет судить об аналогии в среднем содержании перечисленных элементов в озерных и речных водах США (исключением является мышьяк, накапливающийся в озерных водах). Распределение содержаний перечисленных микроэлементов в водах этих озер иллюстрирует табл. 56. При этом следует иметь в виду, что практически все опробованные озера в той или иной степени загрязнены в результате деятельности человека. Лишь воды оз. Крэйтер Лейк (шт. Орегон) не содержали ни

Таблица 57

Среднее содержание некоторых микроэлементов в водах крупнейших озер США, мкг/л [309]

Озеро	Число проб	Cd	As	Cr ⁶⁺	Co	Pb	Zn	Hg
Мичиган	6	0,5	4,7	0,7	0,7	6,0	75	0,5
Эри	6	1,4	5	1,0	1,5	2,5	52	0,3
Онтарио	1	1,0	<10	<1,0	6,0	1,0	<10	<0,5

одного из микроэлементов, на которые производилось опробование. Среднее содержание микроэлементов в водах некоторых крупнейших озер приведено в табл. 57.

ГИДРОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

К группе подземных вод относятся все природные воды, залегающие ниже поверхности земли. По условиям залегания различаются воды пластовые и жильные. В зависимости от коллекторских свойств водовмещающих пород пластовые воды подразделяются на поровые, трещинные и карстовые. Жильные воды всегда приурочены к трещинным коллекторам. А. М. Овчинников дает классификацию подземных вод по условиям их залегания (табл. 58). Несколько более детально, но близкой к ней является классификация, предложенная Н. И. Толстихиным (табл. 59). В результате хозяйственной деятельности человека наибольшим изменениям подвергаются воды зоны аэрации и грунтовые воды. Их химический состав изменяется из-за гидромелиоративного строительства, водозабора, сброса сточных вод и т. д.

Грунтовые воды имеют повсеместное распространение. Водовмещающими породами являются рыхлые отложения, трещиноватые породы зоны выветривания и карстующиеся преимущественно карбонатные породы. Питание грунтовых вод осуществляется за счет атмосферных осадков, просачивания вод поверхностных водотоков и водоемов, а также подтока напорных межпластовых или трещинно-жильных вод. В большинстве случаев имеет место смешанное питание. Преобладание того или иного вида питания определяется физико-географическими условиями и нередко меняется в течение года. Грунтовые воды приурочены к зоне интенсивного водообмена, мощность которой колеблется от 100 до 500 м, местами достигая 1000 м и более. Эта зона характеризуется наличием окислительной обстановки, воды обогащены кислородом, интенсивно протекают процессы выщелачивания, поэтому химический состав грунтовых вод прежде всего определяется минеральным составом водовмещающих пород. Химический состав грунтовых вод весьма разнообразен, но основными составляющими его, как и для всех прочих типов природных вод, являются ионы HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ , для которых устанавливаются следующие соотношения: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ и $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. Классификация их

Таблица 58

Классификация подземных вод (по А. М. Овчинникову, 1949 г.)

Основные типы вод	Подтипы		Особые типы	
	Воды в пористых горных породах	Воды в трещиноватых горных породах	Воды районов вечной мерзлоты	Воды районов молодого вулканизма
Зоны аэрации	Почвенные, болотные, верховодка, воды такыров, бугристых песков (в пустынях), песчаных массивов и дюн (на побережье морей)	Локальные коры выветривания; верхнего (дренированного) этажа закарстованных массивов, а также кровли лавовых потоков и туфобрекчий	Воды деятельного слоя	Дериватные термальных источников и временно функционирующих фумарол в период увлажнения
Грунтовые	Аллювиальные, речных террас, древнеаллювиальных и флювиогляциальных отложений, а также коры выветривания коренных отложений	Трещинные грунтовые воды коренных пород и основания лавовых потоков; пластово-трещинные и трещинно-пластовые воды осадочных отложений; карстовые воды массивов карбонатных пород (а также гипсоносных и соленосных)	Над- и межмерзлотные воды	Воды повышенной температуры, обогащенные газами, и небольших фумарол и гейзеров
Артезианские	Артезианских бассейнов (в песчаных породах), а также склонов (в моноклинально залегающих и выклинивающихся песчано-галечниковых свитах предгорных районов)	Артезианских систем (в пластах, массивах и токах трещиноватых горных пород); карстово-трещинные воды; воды зон тектонических разрывов и артезианских склонов (в краевых частях интрузивных пород)	Подмерзлотные воды	Газирующие термоминеральные (иногда горячие воды, восходящие по тектоническим разрывам и контактам различных свит); воды артезианских систем, осложненных внедрением изверженных масс, обогащенных специфическими элементами

по преобладающим компонентам и соотношению между ними может быть проведена по схеме О. А. Алёкина [6], изложенной выше. Е. Е. Белякова (1970 г.) предложила классификацию природных вод по соотношению концентраций анионов сильных и слабых кислот и ионной силе растворов μ . Ею выделены следующие химические типы вод:

1) неметаморфизованные

$$\frac{\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-}{\text{HCO}_3^- + \text{HSiO}_3} \leq 0,5 \quad \mu < 0,006;$$

2) воды начальной метаморфизации

$$\frac{\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-}{\text{HCO}_3^- + \text{HSiO}_3} \geq 0,5 - 4 \mu = 0,01 \div 0,04;$$

3) воды средней метаморфизации

$$\frac{\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-}{\text{HCO}_3^- + \text{HSiO}_3} \geq 4 - 60 \mu = 0,05 \div 0,2;$$

4) воды высшей метаморфизации

$$\frac{\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-}{\text{HCO}_3^- + \text{HSiO}_3} \geq 60 \mu > 0,2.$$

Грунтовые воды, находясь в зоне интенсивного водообмена, представляют собой сильно разбавленные растворы, для которых основную роль в формировании химического состава играют внешние факторы (состав и степень проницаемости вмещающих пород, скорость фильтрации, режим разгрузки и т. д.). Формирование химического состава таких вод происходит в результате воздействия агрессивных атмосферных вод на горные породы. Атмосферные воды, проходя через почвы, обогащаются углекислотой (CO_2), что еще больше увеличивает их агрессивность. На первых этапах происходит обогащение вод ионами HCO_3^- при постоянном содержании SO_4^{2-} и Cl^- . По катионному составу это преимущественно кальциевые и натриево-кальциевые воды. На следующей стадии образуются воды начальной метаморфизации, в формировании которых принимают небольшое участие физико-химические процессы внутри раствора. По анионному составу это воды гидрокарбонатные, хлоридно-гидрокарбонатные и сульфатно-гидрокарбонатные, по катионному — кальциево-натриевые. Воды средней метаморфизации — это водные растворы, в формировании которых физико-химические процессы внутри растворов играют весьма существенную роль. Эти воды отличаются более высокой минерализацией (как правило, выше 1 г/л). По катионному составу они преимущественно натриевые, реже кальциево-натриевые, по анионному — хлоридно-сульфатные, гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатные и сульфатно-хлоридные (табл. 60). Неметаморфизованные воды преимущественно развиты в горных и равнинных районах с гумидным климатом, воды средней метаморфизации — в предгорьях и на равнинах с полуаридным климатом, а воды высшей метаморфизации — на равнинах сухих степей, полупустынь и пустынь. Таким образом, выделенные Е. Е. Беляковой химические типы природных вод отражают существующую географическую зональность. Изучая химическую зональность вод, И. В. Гармонов в 1948 г. составил карту-схему гидрохимической зональности грунтовых вод для территории СССР. В европейской части СССР им выделены следующие зоны грунтовых вод:

1) гидрокарбонатно-кремнеземных грунтовых вод, совпадающая с тундровой зоной. Воды этой зоны имеют очень низкую минерализацию (до 100 мг/л),

Таблица 59

Классификация подземных вод по условиям залегания
(по Н. И. Толстихину, 1954 г.)

Зона	Тип вод	В пределах области распространения мерзлой зоны			Вне области распространения мерзлой зоны	
		Надмерзлотные	Межмерзлотные	Подмерзлотные	Трещинные и карстовые	Прочие
Аэрации	Почвенные	Сезонных таликов	Трещинные и карстовые		Нисходящего движения	Верховодка
	Капиллярной каймы	Сезонных и многолетних таликов			—	—
Насыщения	Ненапорные	Подрусловые, подозерные конусов выноса горных шлейфов и др.	—	—	Горизонтального движения	Грунтовые
		—	Аллювиальных и других отложений		—	Межпластовые
	Напорные	—	Пластовые, артезианские, трещинные, карстовые, трещино-жилые		Нисходяще-восходящего движения	Пластовые воды артезианских бассейнов
		—	—	Артезианские, трещинные и карстовые наиболее глубокой миграции	Наиболее глубокой миграции в пределах фундамента артезианских бассейнов	—

Примечание. Ниже зоны насыщения расположена зона горячего пара глубоких частей артезианских бассейнов и подстилающего их фундамента, гидрогеологических складчатых областей, оболочек сиаля и сима, еще ниже—зона подворковых и магматических (внутренних) вод.

Химическая характеристика природных вод

Тип вод	Химический состав		Западная Тува		Западный Саян		
			встречаемость, %	пределы колеба- ний	встречаемость, %	пределы колебаний	
Неметаморфизованные	Концентрация ионов в процентах к минерализации воды	Минерализация, г/л	≤0,2 0,3—0,5 0,5—1 1—3 3—5	79,5 17,6 2,5 0,4 —	0,01—0,17	99,3 0,7 — — —	0,02—0,27
		pH	≤7 >7	53,6 46,4	5,5—8,4	68 32	5,8—7,5
		Ca ²⁺	≤1 1—10 >10	— 10,3 89,7	4,2—25	— 32 68	2,8—26,6
		Na ⁺	≤1 1—10 >10	24,6 65,7 9,7	0—20,5	4 32 64	0—28
		Mg ²⁺	≤1 1—5 5—10 >10	2,5 70,2 25,9 1,4	0—14,5	55 41 4 —	0—8,4
		SO ₄ ²⁻	≤1 1—10 >10	52,1 42,4 5,5	0—19	92 8 —	0—6,7
	Cl ⁻	≤1 1—10 >10	69,5 27,7 2,8	0—18	— 78 22	1,5—21,2	
	HCO ₃ ⁻ +CO ₃	≤1 1—10 10—40 40—50 >50	— — — 0,8 99,2	42,3—84	— — — — 100	54,1—74,4	

Таблица 60

по классификации Е. Е. Беляковой [191]

Центральный Казахстан		Южный Казахстан		Чаткало-Кураминский район Средней Азии		Южный склон Большого Кавказа	
встречаемость, %	пределы колебаний	встречаемость, %	пределы колебаний	встречаемость, %	пределы колебаний	встречаемость, %	пределы колебаний
52 37 8,3 2,2 0,5	0,06—32	43 50,3 — 6,7 —	0,06—1,1	18 77,4 4,6 — —	0,1—0,7	30 54 10 6 —	0,05—1,05
55 45	5,7—8,6	— 100	7,2—8,4	14 86	6,4—8,4	57 43	5,7—8,2
1 24 75	0,3—20	— 15 85	5,9—21,2	0,6 3,9 95,5	0,7—25,4	— 7 93	5—28
7 67 26	0,04—26	3,3 73,4 23,3	2,1—23,4	7,6 88,7 3,7	0—17,1	— 71 29	1—36
5 74 21 —	0,6—10	— 66,6 30,1 3,3	1—19,5	11 82 5 2	0—16,8	2 84 14 —	0—10
8 52 40	0,24	17 63,3 19,7	0—16,1	— 58,6 41,4	14—23,2	9 60 31	1—36
12 82 6	0—18	— 90 10	1,3—18,7	26 74 —	0—8,9	19 79 2	1—12
— — 1 19 80	38—80	— — — 6,6 93,4	48,9—77,6	— — — 1,8 98,2	41,5—73,2	— — — 25 32 43	11—98

Тип вод	Химический состав		Западная Тува		Западный Саян		
			встречаемость, %	пределы колеба- ний	встречаемость, %	пределы колебаний	
Начальной метаморфизации	Минерализа- ция, г/л	≤ 0,2	51,3	0,02—3,9	100	0,03—0,07	
		0,3—0,5	17,9		—		
		0,5—0,9	12,8		—		
		1—3	15,4		—		
		3—5	—		—		
		5—10	2,6	—			
	pH	≤ 7	35,9	5,3—8,4	86	6,3—7,2	
		> 7	64,1		14		
	Концентрация ионов в процентах к минерализации воды	Ca ²⁺	≤ 1	5,1	0,4—26,5	—	3,9—18,7
			1—10	33,4		38	
			> 10	61,5		62	
		Na ⁺	≤ 1	2,6	0,0—44,7	—	2,2—28
1—10			25,6	43			
> 10			71,8	57			
Mg ²⁺		≤ 1	12,8	0—10,3	66	0—9,6	
	1—5	53,9	29				
	5—10	30,8	5				
	> 10	2,5	—				
SO ₄ ²⁻	≤ 1	5,1	0—54	66	0—10,6		
	1—10	48,7		29			
	> 10	46,2		5			
Cl ⁻	≤ 1	15,4	0—40	—	5,7—29,2		
	1—10	12,8		5			
	> 10	71,8		95			
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	≤ 1	—	13,5—58,7	—	32,9—65,5		
	1—10	—		—			
	10—40	41		5			
	40—50	20,5		43			
	> 50	38,5		52			

Продолжение табл. 60

Центральный Казахстан		Южный Казахстан		Чаткало-Кураминский район Средней Азии		Южный склон Большого Кавказа	
встречаемость, %	пределы колебаний	встречаемость, %	пределы колебаний	встречаемость, %	пределы колебаний	встречаемость, %	пределы колебаний
5 14 15,4 61 4 0,6	0,1—6	3,6 9 23 57 7,4 —	0,1—36	0,8 23,2 50,7 25,8 — —	0,2—2,1	12 53 32 3 — —	0,16—1,4
11 89	6,2—9	7,1 92,9	6,8—8	18 82	6,2—8,4	12 88	6—8,4
1 66 33	0,8—26	— 30 70	1,2—24,4	— 13,5 86,5	1,5—28,3	— 27 73	1—29
3 20 77	0—47	1,3 43 55,7	0—28,6	10 54 36	0—25,7	5 11 84	1—49
4 83 13 —	0,3—9	— 78,5 17,8 3,7	1,1—12,2	5,7 76,3 16 2,0	0—13,6	— 89 7 4	1—12
1,5 5,3 93,2	0—53	1,3 — 98,7	0—60,1	1,0 93,7 5,3	4,4—55,4	— 13 87	3—60
— 46 54	1—43	— 82,1 17,9	1—17,4	5,3 87 7,7	0—19,7	9 60 31	1—24
— 0,3 85 14 0,7	9,0—54	— 1,8 91 3,6 3,8	2,3—65,7	— — 63,7 25,3 11	14,5—53,6	— — 77 23 —	11—46

Тип вод	Химический состав		Западная Тува		Западный Саян					
			встречаемость, %	пределы колеба- ний	встречаемость, %	пределы колебаний				
Средней и высшей метаморфизации	Минерализация, г/л	≤ 0,2	—	—	—	—				
		0,3—0,5								
	0,5—0,9									
	1—3									
	3—5									
	5—10									
	10—50									
	> 50									
	рН	< 7					—	—	—	—
		> 7					—	—	—	—
Концентрация ионов в процентах к минерализации воды	Ca ²⁺	< 1	—	—	—	—				
		1—10	—	—	—	—				
	> 10	—	—	—	—					
	Na ⁺	< 1	—	—	—	—				
		1—10	—	—	—	—				
	> 10	—	—	—	—					
Mg ²⁺	< 1	—	—	—	—					
	1—5	—	—	—	—					
5—10	—	—	—	—						
> 10	—	—	—	—						
SO ₄ ²⁻	< 1	—	—	—	—					
	1—10	—	—	—	—					
> 10	—	—	—	—						
Cl ⁻	< 1	—	—	—	—					
	1—10	—	—	—	—					
> 10	—	—	—	—						
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	< 1	—	—	—	—					
	1—10	—	—	—	—					
10—40	—	—	—	—						
40—50	—	—	—	—						

Продолжение табл. 60

Центральный Казахстан		Южный Казахстан		Чаткало-Кураминский район Средней Азии		Южный склон Большого Кавказа	
встречаемость, %	пределы колебаний	встречаемость, %	пределы колебаний	встречаемость, %	пределы колебаний	встречаемость, %	пределы колебаний
— — 34,3 21,3 36,3 8,1 —	1—17	— 11,6 — 61,5 15,5 11,4 — —	0,3—5,8	— 1,8 1,8 77,8 14,9 3,7 — —	0,3—6,7	—	—
18 82	6,6—9	8 92	6,7—8,0	32 68	6,2—8,2	—	—
4 74 22	0,5—25	— 61,5 38,5	2,7—18,7	— 43 57	2,5—27,3	—	—
— 6 94	7—37	— 19 81	3,9—24	5,7 30,1 64,2	0—24,2	—	—
4 71,8 23,5 1,2	0,4—13	— 88,7 7,5 3,8	1,44—13,6	2 73 23 2	0,9—13,1	—	—
1 — 99	0,9—63	— 100 —	12,1—60,2	— — 100	34,1—77,9	—	—
1 28 71	0,7—54	— 53,9 46,1	1—27,8	— 87 13	1,3—23,6	—	—
70 30 — —	1—16	23 61,6 11,6 3,8	2,8—14,8	26 74 — —	2,9—17,8	—	—

Таблица 61
Средние содержания макрокомпонентов в грунтовых водах, мг/л

Гидрохимическая зона	pH	Сумма ионов	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
Гидрокарбонатно-кремнеземных вод	6,8	65	34,6	7,9	5,8	17,7	3,3	3,8
Гидрокарбонатно-кальциевых вод	6,9	124	112	15	3	29	8	4
Сульфатных и хлоридных вод:								
пресные воды	6,9	792	228	267	103	95	24	135
соленые воды	—	38 884	245	7978	17 015	938	1612	10 771

гидрокарбонатный кальциевый состав с высоким содержанием органических веществ;

2) гидрокарбонатных кальциевых вод, распространенная на большей части территории и совпадающая с лесной зоной. Минерализация вод колеблется в широких пределах — от 50 до 1000 мг/л;

3) сульфатных и хлоридных вод, распространенная в южной части территории. Эти воды характеризуются повышенной минерализацией (от 1 до нескольких десятков граммов на литр). При этом с повышением минерализации наблюдается увеличение концентрации сульфат-иона и затем хлор-иона. Наиболее высокую минерализацию имеют воды засушливых областей. Аналогичная широтная зональность наблюдается и в азиатской части СССР. Однако широкое развитие здесь многолетней мерзлоты создает некоторое своеобразие при формировании химического состава грунтовых вод. Промерзание грунтового потока по характеру воздействия его на химический состав грунтовых вод аналогично подземному испарению. В результате многократного промерзания происходит возрастание общей минерализации грунтовых вод и увеличением содержания большинства ингредиентов химического состава практически без изменения соотношения между ними. Характеристика химического состава грунтовых вод по выделенным зонам приводится в табл. 61.

Рельеф местности оказывает существенное влияние на размещение химических типов грунтовых вод в пределах отдельных регионов, создавая как бы местную зональность в направлении движения потока. В качестве иллюстрации сказанного можно привести данные Е. Е. Беляковой (1970 г.) по Центральному Казахстану. Для наиболее приподнятых в рельефе участков Сарысу-Балхаш-Нуриинского водораздела (гидродинамические области формирования стока) характерны неметаморфизованные воды. По мере удаления от областей формирования при движении грунтовых вод к региональным и местным базисам эрозии растет и степень их минерализации. В понижениях рельефа (Жаильминская мульда) формируются воды высшей метаморфизации.

Серьезное влияние на химический состав грунтовых вод оказывает минеральный и химический состав водовмещающих пород. Однако влияние особен-

Таблица 62

Влияние состава пород на химизм приуроченных к ним вод, мг/л

Водовмещающие породы		Сумма ионов	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl-	Ca ⁺⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
Район многолетней мерзлоты	Нормальные граниты	63	34	8	3	14	1,6	2
	Альбитизированные граниты	30	15	4	2	4	1	3,5
	Граниты с сульфидной минерализацией	40	18	11	2	6	1	2
Гумидная зона (Вост. Забайкалье)	Граниты	250	227	30	3	52	18	11
	Серпентиниты и амфиболиты	315	336	36	3	38	51	5
	Метаморфическая толща	318	278	62	3	56	33	12

Примечание. По району многолетней мерзлоты приведены данные Н. В. Тихоновой [265], а по гумидной зоне Вост. Забайкалья — А. Н. Бродского [28].

ностей химического состава пород носит локальный характер. Наиболее существенна роль состава водовмещающих пород при формировании катионной составляющей. Так, грунтовые воды серпентинитов и амфиболитов отличаются преобладанием среди катионов магния. В начальной стадии выветривания нормальных гранитов формируются кальциевые воды, присутствие же в породе большого количества натриевых силикатов (альбитизированных гранитов) приводит к повышению в водах концентраций ионов натрия (табл. 62). Четкого соответствия химического состава водоносных пород и анионной части грунтовых вод не наблюдается. Тем не менее присутствие в магматических породах различных количеств сульфидов вызывает увеличение в грунтовых водах содержания сульфат-ионов обусловленное окислением и выщелачиванием пирита и других минералов этой группы.

Все изложенное выше относится к верхнему от поверхности водоносному горизонту — грунтовым водам, расположенным преимущественно в зоне интенсивного водообмена. Ниже располагается зона замедленного водообмена. Подземные воды здесь имеют повышенную температуру и содержат повышенные количества сероводорода, уголекислоты и катионов металлов. По химическому составу это сложные воды: сульфатные, сульфатно-хлоридные, хлоридно-сульфатные, натриево-кальциево-магниевые и др. с высокой минерализацией.

Третья зона — весьма замедленного водообмена. Воды этой зоны представляют собой высокоминерализованные горячие рассолы хлоридного кальциево-натриевого или хлоридного кальциевого типа. Генезис вод последних двух зон и условия формирования их химического состава очень сложны и недостаточно изучены.

Микроэлементы в подземных водах. Обогащение природных вод микроэлементами в естественных условиях происходит в результате их взаимодействия с горными породами. Обычно эти элементы содержатся в породообразующих минералах в виде изоморфных примесей. Как правило, они входят

Таблица 63
Средние фоновые содержания микроэлементов в подземных водах, вес. %

Элемент	По А. М. Овчинникову (1947 г.)	По А. А. Бродскому [28]	По Е. Е. Беляковой (1967 г.)	Элемент	По А. М. Овчинникову (1947 г.)	По А. А. Бродскому [28]	По Е. Е. Беляковой (1967 г.)
Al	До $1 \cdot 10^{-4}$	—	$8 \cdot 10^{-3}$	Cu	До $1 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ba	До $4 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	Ni	—	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Be	—	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	Nb	—	—	$n \cdot 10^{-4}$
B	До $1,2 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$	Sn	—	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$ (?)
V	—	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	Ag	—	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
W	—	—	$5 \cdot 10^{-5}$	Se	—	—	$n \cdot 10^{-5}$
Ga	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Sc	—	—	$5 \cdot 10^{-5}$
Ge	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$	Pb	—	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Hf	—	—	$n \cdot 10^{-5}$	Sr	До $5 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Fe	До $5 \cdot 10^{-3}$	—	$5 \cdot 10^{-2}$	Sb	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ (?)
Au	—	—	$n \cdot 10^{-6}$	Ta	—	—	$n \cdot 10^{-5}$
In	—	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Tl	—	—	$n \cdot 10^{-5}$
I	—	—	$4 \cdot 10^{-5}$	Te	—	—	$n \cdot 10^{-5}$
Y	До $4 \cdot 10^{-5}$	—	$2 \cdot 10^{-4}$	Ti	До $4 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Cd	—	—	$3 \cdot 10^{-5}$	C	До $1,6 \cdot 10^{-1}$	—	$1,6 \cdot 10^{-1}$
Co	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$	U	—	—	$2 \cdot 10^{-5}$
La	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$	P	До $3 \cdot 10^{-3}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$
Li	До $1 \cdot 10^{-3}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$	F	До $1 \cdot 10^{-3}$	—	$4 \cdot 10^{-3}$
Mn	До $5 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Cr	—	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Mo	—	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	Zn	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
As	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$	Zr	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

в кристаллическую решетку минералов, поэтому относительно равномерно распространены в пределах развития одной и той же породы. Средние содержания их в литосфере, как правило, очень малы (см. табл. 11). Все это обуславливает низкое фоновое содержание микроэлементов в широко распространенных грунтовых водах. В табл. 63 приводятся средние содержания ряда микроэлементов в подземных водах. Характер распространения микроэлементов в подземных водах изучен недостаточно. Лишь в последние десятилетия в связи с широким развитием геохимических методов поисков полезных ископаемых и большими успехами аналитической химии в области определения малых количеств элементов в водных растворах были более детально изучены некоторые микроэлементы в подземных водах. Ниже приводится обзор содержания, характера распределения и условий миграции ряда микроэлементов.

Бром. Содержание брома в природных водах колеблется в очень широких пределах — от $4,5 \cdot 10^{-7}$ мг/л (в атмосферных осадках) до 4000 мг/л (в рассолах). Среднее содержание брома в грунтовых водах гумидных областей около $1,48$ мг/л. Значительно обогащены им подземные воды областей современного вулканизма, где его концентрация достигает $n \cdot 10^{-1}$ мг/л. Высокие содержания брома обнаружены в глубоких подземных водах осадочных отложений, концентрации его колеблются в пределах от 20 до 4000 мг/л. Высокие концентрации брома в некоторых подземных рассолах имеют промышленное значение.

Таблица 64

Фоновые содержания бора в грунтовых водах зоны выщелачивания и континентального засоления (по С. Р. Крайнову, 1974 г.)

Зона	Минерализация, мг/л	Химический тип вод	Содержание, мг/л
Выщелачивания	До 70 » 200 » 500 » 150	HCO ₃ -Ca То же	0,602—0,015 Следы — 0,01 Следы — 0,2 <0,01
Континентального засоления	До 3000 10 000 40 000—50 000	SO ₄ -Na Cl-Na То же	До 1,0 8,0, 10—15

Таблица 65

Содержание бора в грунтовых водах месторождений [160]

Тип месторождения	Тип ландшафта	Тип вод	Содержание, мг/л	
			фоновое	в зоне м-ния
Гипогенные бораты	Горно-степной	Грунтово-трещинные	0,01	До 2
	Таежно-мерзлотный	Грунтовые надмерзлотные	0,005	5—15
	То же	Трещинные подмерзлотные	0,005	До 1,8
Боросиликаты	Высокогорный	Делювиально-аллювиальные	0,01	До 1,0
	»	Грунтово-трещинные	0,01	0,1—0,2
	Горно-лесной	То же	0,01	0,01—5,0

Бор. Главным источником поступления бора в воды являются горные породы и почвы. Наименьшие содержания бора отмечаются в пресных грунтовых водах зоны выщелачивания. В грунтовых водах зоны континентального засоления его концентрация значительно выше (табл. 64). Интенсивность выщелачивания бора из пород возрастает с повышением температуры и давления, поэтому наиболее высокие его содержания наблюдаются в глубоких подземных водах осадочных отложений, водах грязевых вулканов, минеральных и термальных водах. Ниже приводится среднее содержание бора в источниках Армении [160]:

	мг/л
Ягдан	1
Уруд	7
Горбатск	50
Желтая речка	10
Джанатму	1,6
Двин	100
Анкаван	23
Арагат	0,5

Таблица 66

Распределение Li, Rb и Cs в грунтовых водах районов
месторождений редких элементов, мкг/л [161]

Тип месторождения	Ландшафт	Li		Rb		Cs	
		фон	ореол	фон	ореол	фон	ореол
Альбит-сподуменовые пегматиты с полуцитом (Li, Cs, Nb)	Гольцовый	<0,5	1—37	<1,5	1,5—6,0	<0,3	2—10,5
	Горно-таежный	<0,5	1—21	<1,5	1,5—5,3	<0,3	0,3—9,3
Грейзены (W, Sn)	Горно-таежный	<3	54—96	<0,2	0,3—4,2	—	—
	Лесостепной	<3	12—19	<0,2	0,3—1,3	—	—
Нефелиновые сиениты агпаитового типа	Тундровый	<0,2	0,3—4,6	<1	1—4,8	—	—
Нефелиновые сиениты миаскитового типа (Nb, TR, Ti)	Горно-лесной	<0,5	0,5—4,6	<0,2	0,2—1,8	—	—
Бериллоносные апограниты *	Северно-таежный	<9	9,0	—	—	—	—
Метасоматически измененные граниты (Be, Ta, Nb) *	Южно-таежный	<9	11—18	—	—	—	—
Редкометалльные пегматиты (Be, Nb) То же (Li, Nb) » (Li, Be, Nb)	Горно-степной	<20	20—34	<0,2	0,3—2,5	—	—
	Среднегорный	<3,5	5—13	<1,6	2,5—7	<0,5	0,5—4,0
	Пустынный	<70	40—200	<5	10—26	<1,0	8—16

* Данные Н. В. Тихоновой [26с].

Повышенным содержанием бора характеризуются грунтовые воды в районах месторождений бора (табл. 65). В этих водах часто обнаруживаются повышенные содержания других микроэлементов, таких как фтор, медь, цинк, мышьяк.

Литий. Содержания лития в подземных водах весьма разнообразны и варьируют в пределах от долей до 100—200 мг/л. Минимальные количества лития содержатся в грунтовых водах (обычно от следов до 0,0005 мг/л).

Содержание фтора в грунтовых водах [161]

Таблица 67

Зона грунтовых вод	Ландшафт	Содержание, мг/л
Выщелачивания (гумидные области)	Высокогорный	0,2,
	Горно-луговой,	Нет — 0,2
	Горно-лесной	0,4
	Тундровый	0,2
	Горно-таежный	0,2—0,6
	Северотаежный *	1
	Южнотаежный *	0,8
Континентального засоления (аридные области)	Сухостепной Пустынный	0,3—0,8 2,5

* Данные Н. В. Тихоновой [265].

Распределение фтора в грунтовых водах месторождений фтороносных провинций [161]

Таблица 68

Регион	Генетический тип месторождения	Ландшафт	Содержание, мг/л
Средняя Азия	Гидротермальное флюоритовое месторождение Скарновое поле с полиметаллической минерализацией	Среднегорный и высокогорный	0,3—3,5
		Высокогорный и среднегорный	0,2—0,4 0,2—3,0
	Скарновое поле с вольфрамовой минерализацией	Высокогорный Среднегорный, переходный к аридному	0,2—0,6 0,2—1,2
		Низкогорный, переходный к аридному	0,6—1,5
	Пегматитовое поле	То же Пустынный	0,6—2,0 2,0—4,5
Забайкалье	То же	Гольцовый и горно-таежный	0,2—0,4
		Горно-степной и лесостепной	0,4—0,6
		Лесостепной	0,3—0,8
	Скарновое поле с вольфрамовой минерализацией	Лесостепной	0,4—2,5
Гидротермальное вольфрамовое месторождение	Горно-таежный	0,6—3,5	
Массив редкометалльных апогранитов *	Северотаежный Южнотаежный	1,9—3,3 0,88—1,5	

* Данные Н. В. Тихоновой [265].

Продолжение табл. 68

Регион	Генетический вид месторождения	Ландшафт	Содержание, мг/л
Дальний Восток	Гидротермальное флюоритовое месторождение	Лесостепной	0,2—2,3
	Скарновое поле с полиметаллической минерализацией	Горно-таежный	0,5—1,8

Таблица 69

Параметры распределения некоторых микроэлементов в подземных водах
(по С. Р. Крайнову [161])

Тип вод и месторождений	Элемент	n_i	Наиболее распространенное содержание, %	\bar{x}	S	$V, \%$	
Грунтовые воды месторождений: зоны выщелачивания	F, мг/л	722	0,2—1,0	0,44	0,73	166	
	Rb, мкг/л	183	0,1—1,0	1,6	1,14	71	
	Li, мкг/л	183	0,5—5,0	8,8	14,9	160	
	зоны засоления	F, мг/л	274	0,2—1,0	1,22	1,15	95
		Li, мкг/л	58	0,5—25	42,4	37,2	87
		Rb, мкг/л	58	0,1—5,0	5,6	7,2	129
	сульфидных пневматолит-гидротермальных	Be, мкг/л	23	10	46,4	165	356
		Be, мкг/л	—	0,01—1,0	0,31	0,16	52
	пегматитов галогенных гипогенных	Be, мкг/л	55	0,05—0,1	0,2	0,21	105
		B, мкг/л	229	1—10	54	81,9	152
		B, мкг/л	232	0,1—0,2	1,2	0,8	67
	Грунтовые воды массивов: агпайт-нефелиновых сиенитов	Nb, мкг/л	248	0,1—15	3,1	15,1	487
F, мг/л		85	1—10	1875	4027	215	
галогенно-осадочных пород миаскитовых нефелиновых сиенитов		F, мг/л	55	0,5—1,5	1,5	0,9	60
		Nb, мкг/л	140	0,1—3,2	2,8	3,7	132
нефелиновых сиенитов		Be, мкг/л	47	0,05—0,2	0,27	0,23	85
Азотные термальные воды кристаллических пород	F, мг/л	130	5—6	8,4	5,9	70	
	W, мкг/л	43	20—60	79	76	96	
	Ge, мкг/л	53	0—10	5,2	6,0	115	
Углекислые воды	Li, мг/л	230	0,5—2,0	2,1	3,2	152	
	Rb, мг/л	224	0,5	0,2	0,5	250	
	Ge, мкг/л	141	0—60	2,9	5,8	200	
	B, мг/л	167	0,1—20	23,8	44	185	

Таблица 70

Содержание микроэлементов в грунтовых водах различных типов месторождений, мкг/л

Тип месторождения	Cu	Zn	Pb	As	
Медноколчеданные:					
интенсивно окисляющиеся	500—200 000	200—225 000	30—60 000	100—400 000	
слабо окисляющиеся	50—700	150—2 500	25—80	5—200	
Полиметаллические:					
интенсивно окисляющиеся	25—15 000	50—1 500	10—2 000	4—12	
слабо окисляющиеся	10—140	35—700	12—50	3—4	
Молибденовые:					
интенсивно окисляющиеся	50—70	30—100	8—40	20—60	
слабо окисляющиеся	5—20	15—25	5—20	5—6	
Вольфрамовые:					
интенсивно окисляющиеся	20—35	—	15—40	—	
слабо окисляющиеся	15—25	20—800	—	3—6	
Ртутные:					
интенсивно окисляющиеся	30—350	40—1 000	—	5—200	
слабо окисляющиеся	5—15	30—250	—	4—50	
Медно-никелевое	>15	>15	>3	—	
Бериллиевое	—	—	—	—	
Тип месторождения	Hg	Ni	Co	Cd	Be
Медноколчеданные:					
интенсивно окисляющиеся	15—72	12—40 000	20—20 000	—	6—200
слабо окисляющиеся	5—25	—	—	5,9—20 000	—
Полиметаллические:					
интенсивно окисляющиеся	5—20	—	—	—	—
слабо окисляющиеся	4—10	20—47	12—20	27,9—261	—
Молибденовые:					
интенсивно окисляющиеся	—	—	—	—	2—5
слабо окисляющиеся	—	—	—	—	—
Вольфрамовые:					
интенсивно окисляющиеся	—	—	—	—	3—15
слабо окисляющиеся	—	—	—	—	—
Ртутные:					
интенсивно окисляющиеся	8—25	300—360	20—25	—	5—180
слабо окисляющиеся	6—10	—	—	—	—
Медно-никелевое	—	>30	>2	—	—
Бериллиевое	—	—	—	—	0,4—1

Примечание. При составлении таблицы использованы данные Г. А. Голевой (1963 г.) и Н. В. Тихоновой.

Заметное обогащение грунтовых вод литием наблюдается в районах месторождений редких элементов. Здесь отмечается и некоторое увеличение содержания рубидия и цезия (табл. 66). Высокие содержания лития, рубидия, а в отдельных случаях и цезия наблюдаются в глубинных высокоминерализованных рассолах: Li от 1—2 до 40 мг/л; Rb от 0,1 до 15 мг/л; Cs от 0 до 10 мг/л.

Стронций содержится в грунтовых водах гумидных областей от десятков до нескольких миллиграммов в литре. Повышенные содержания наблюдаются в лечебных, термальных водах и подземных рассолах (в глубинных рассолах 36—1740 мг/л).

Фтор. Содержание его в грунтовых водах колеблется от сотых долей миллиграмма до нескольких миллиграммов на литр. Концентрация фтора в водах определяется целым рядом факторов, таких как физико-географические условия, содержание фтора в водовмещающих породах, минерализация и химический состав вод. Содержание фтора увеличивается от гумидных областей к аридным и на участках с повышенной минерализацией грунтовых вод (табл. 67). Кроме того, наблюдается локальное накопление фтора в грунтовых водах в пределах развития пород, обогащенных этим элементом (табл. 68). В табл. 69 приведены параметры распределения некоторых микроэлементов [161] в подземных водах.

В настоящее время довольно хорошо изучено распределение в грунтовых водах таких элементов, как медь, цинк, свинец, молибден, мышьяк, ртуть, кобальт, кадмий, бериллий и др.

Обычно содержания их в грунтовых водах очень низки (см. табл. 63). Тем не менее наблюдается значительное возрастание их в водах, испытывающих влияние различных типов месторождений. Ниже (табл. 70) приводятся сведения о распределении и концентрациях некоторых микроэлементов в ореольных водах месторождений.

ХИМИЯ ОКЕАНА

Соотношение между основными компонентами, образующими общий солевой состав морской воды во всех океанах, остается практически постоянным, в то время как общая солевая концентрация имеет значительные колебания. Между приходной и расходной частями солевого баланса океана установилось динамическое равновесие, которое определяется взаимодействием океана с окружающей средой и процессами, протекающими в самом океане. В отличие от других видов природных вод в океанической воде присутствуют в больших количествах ионы брома, фтора, бора и стронция, которые наряду с ионами Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ ; K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} могут быть отнесены к главным компонентам солевого состава (табл. 71). В океанической воде, как правило, существуют следующие соотношения между ионами: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$ и $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$. Отмеченное постоянство океанической воды нарушается во внутренних морях и при значительном опреснении под влиянием внешних факторов.

Для выражения общей концентрации солей в океане пользуются так называемой *сленсостью*, которая по величине почти равна сумме главных ионов.

Соленость океанической воды выражается в промилле и определяется из уравнения: $s = 0,030 + 1,8050 Cl$, где s — выражает общую массу солей (в г) на 1000 г морской воды; 1,8050 Cl — массу хлора (в г) на 1000 г морской воды.

Соленость океанической воды постоянна в различных частях океана и на разных глубинах и определяется соотношением процессов, уменьшающих (выпадение атмосферных осадков, материковый сток, выпадение солей в осадок и т. д.) и увеличивающих (испарение и ледообразование) концентрацию ионов.

Средняя соленость поверхности Мирового океана равна $34,70/_{00}$, колебания ее составляют $32—37,50/_{00}$. Наибольшая соленость отмечается в тропической зоне, наименьшая — в Арктическом бассейне, что объясняется различием в климатических условиях.

Указанная зональность солености океанической воды нарушается постоянно существующими морскими течениями, такими как Гольфстрим, Лабрадорское и др. В большинстве океанов соленость с глубиной уменьшается (рис. 9) [282].

Большое значение для биосферы имеет наличие в океанической воде растворенного кислорода, углекислоты и других газов. По насыщенности растворенным кислородом выделяются три вертикальные зоны.

1. Верхняя зона, близкая к поверхности, имеет мощность от 100 до 300 м и характеризуется наиболее высоким содержанием растворенного кислорода ($8—9$ мг/л в высоких широтах и $4,3—5$ мг/л — в низких). Концентрация кислорода в верхней зоне определяется соотношением процессов фотосинтеза, абсорбции, идущих с выделением кислорода и поглощением его животными и растительными организмами, и процессами окисления.

2. Средняя зона расположена на глубинах 200—1400 м и характеризуется значительно более низким содержанием кислорода ($0,4—1,0$ мг/л).

3. Глубинная зона охватывает глубины 1400—1600 м, содержание кислорода в среднем составляет 5 мг/л, источником его поступления являются глубинные арктические и антарктические течения.

Сезонные колебания содержания кислорода в океанической воде существенны лишь в верхней зоне.

Двуокись углерода содержится в океанической воде в количестве, не превышающем 1 мг/л. Некоторое обогащение вод углекислотой происходит, очевидно, в результате подводной вулканической деятельности. Однако лимитирующее значение для концентрации углекислоты в водах океана имеет взаимодействие с атмосферой. В морях, где наблюдается нарушение вертикального

Таблица 71
Содержание главных ионов
в воде океана, г/кг

Ионы и молекулы	По О. А. Либкину [6]	По Дж. Грину [324]	По Р. Хорну [282]
Cl ⁻	19,3534	19	19,353
SO ₄ ²⁻	2,707	—	2,712
HCO ₃ ⁻	0,1427	—	0,142
Br ⁻	0,0659	0,065	0,067
F ⁻	0,0013	0,0013	—
H ₃ BO ₃	0,0265	0,0046	—
Na ⁺	10,7638	—	10,76
Mg ²⁺	1,2970	0,135	1,294
Ca ²⁺	0,4080	0,4	0,413
K ⁺	0,3875	0,38	0,387
Str ²⁺	0,0136	0,1008	0,008

Таблица 72

Колебания рН морской воды
с глубиной [279]

Глубина, м	Северное море к востоку от Фарер- ских о-вов	Сев. Атлантика к западу от Порту- галии	Средиземное море
0	8,43	8,22	8,23
100	8,09	8,13	8,21
400	8,03	8,04	8,19
1000	7,98	8,01	8,14
2000	—	7,95	8,09
3200	—	—	8,07

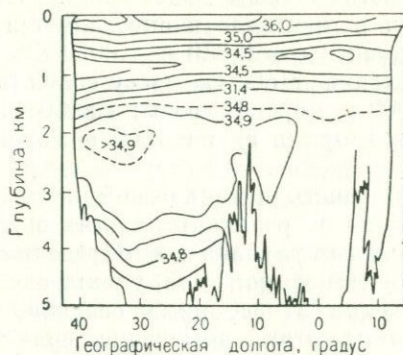


Рис. 9. Распределение солёности в вертикальном разрезе Атлантического океана вблизи 23° ю. ш. [282]

водообмена, происходит накопление сероводорода, образующегося в результате восстановления сульфатов сульфатредуцирующими бактериями в анаэробных условиях.

Концентрация водородных ионов (рН) в океанической воде характеризуется незначительным диапазоном колебаний (7,9—8,3). Наибольшие ее величины (8,0—8,35) характерны для поверхностных слоев океана, что обусловлено интенсивным потреблением CO_2 при фотосинтезе. Установлено, что каждое усиление развития диатомовых водорослей сопровождается повышением рН [279]. С возрастанием глубины рН уменьшается (табл. 72).

Биогенные вещества (фосфор и азот) имеют большое значение для живых организмов. Фосфор в океанической воде присутствует в виде производных ортофосфорной кислоты. Выведение фосфора из раствора происходит в результате поглощения его живыми организмами и растениями, а также выпадения в осадок.

Пополнение океанических вод фосфором и другими органогенными элементами происходит в результате минерализации органических остатков и приноса реками. Концентрация фосфора в воде океана колеблется в широких пределах, распределение его неравномерно как по глубине, так и по площади. Наиболее обеднена фосфором верхняя, приповерхностная зона, где широко развиты процессы фотосинтеза.

Содержание фосфора с глубиной увеличивается. В поверхностной зоне отмечается сезонное колебание концентраций фосфора. Так, по данным Х. Харвея [279], поверхностная вода в Средиземном море и в Атлантическом океане (между Англией и Юж. Америкой) в летнее время почти полностью лишена фосфатов. Сезонные колебания в содержании фосфатов установлены в Баренцевом море. В летнее время концентрация фосфора в верхнем слое (до 25 м) практически равна нулю. С осени начинается восстановление запаса фосфатов, и к концу зимы фосфор распределяется равномерно от поверхности до дна и со-

Таблица 73

Средние содержания фосфора в воде [279]

Атлантический океан		Черное море	
глубина, м	P ₂ O ₅ , мг/м ³	глубина, м	P, мг/м ³
0	0	0	34
10	—	10	33
20	—	25	43
30	—	50	48
40	—	85	60
50	0	100	79
75	5	125	103
100	8	150	175
150	10	175	211
200	22	200	202
300	44	225	205
500	50	300	231
1000	74	500	272
2000	78	1000	315
3000	88	2000	348

Таблица 74

Сезонные колебания содержания нитратного азота в Ламанше, мг/м³ [279]

Год и месяц	В верхних слоях (5 м)	В придонной воде (50—70 м)
1925 г.		
Апрель	2	24
Май	2	8
Июнь	3	9
Июль	4	4
Август	Отсутствует	
Октябрь	6	32
Ноябрь	68	70
Декабрь	38	43
1926 г.		
Февраль	83	64
Март	68	78
Апрель	75	76
Май	4	6
Июль	<5	10

ставляет 40—50 мг P₂O₅ на 1 м³. В табл. 73 приведены содержания фосфатов в водах Атлантического океана и Черного моря.

Содержания нитратов в океанической воде невелики, распределение их аналогично фосфатам как по площади, так и по глубине. В поверхностной зоне отмечаются также сезонные колебания, вызванные поглощением его живыми организмами. Исследованиями, проведенными в Ламанше, обнаружены совершенно закономерные сезонные колебания нитратов (табл. 74).

В течение зимних месяцев концентрация их во всей толще воды от поверхности до дна достигает 60—70 мг/м³. Весной происходит уменьшение содержания нитратов в поверхностных слоях, к августу истощение запасов нитратов захватывает все слои и концентрация их падает почти до нуля даже в глубинной воде. С осени регенерация нитратов в придонной воде начинает идти быстрее, чем потребление их растениями.

Нитраты обнаруживаются в океанической воде на **небольших** глубинах. Максимальные содержания (5—10 мг/м³) наблюдаются на глубинах около 50 м. Отмечается сезонное колебание концентраций (максимум осенью).

Микроэлементов. В морской воде присутствуют разнообразные микроэлементы, концентрации которых по абсолютным значениям невелики, однако общее их содержание весьма значительно. Наибольшие концентрации отмечены для таких элементов, как литий (200 мкг/л), рубидий (120 мкг/л), иод (60 мг/л), барий (30 мкг/л). Ниже приводятся средние содержания микроэлементов в океанической воде по данным, приведенным в книге Р. Хорна [282]*:

* По данным сводной работы Дж. Грина [321], среднее содержание элементов (в мг/л) составляет: Al 0,07; Co 1·10⁻⁴; Ge 6·10⁵.

мг/л		мг/л		мг/л	
Li	$1,7 \cdot 10^{-1}$	Ga	$3 \cdot 10^{-5}$	La	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Be	$6 \cdot 10^{-7}$	Ge	$7 \cdot 10^{-5}$	Ce	$5,2 \cdot 10^{-6}$
Al	$1 \cdot 10^{-2}$	As	$3 \cdot 10^{-3}$	Nd	$9,2 \cdot 10^{-6}$
Si	3	Se	$4 \cdot 10^{-3}$	Gd	$2,4 \cdot 10^{-6}$
P	$7 \cdot 10^{-2}$	Rb	$1,2 \cdot 10^{-1}$	Dy	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Sc	$4 \cdot 10^{-5}$	Nb	$1 \cdot 10^{-5}$	Er	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Ti	$1 \cdot 10^{-3}$	Mo	$1 \cdot 10^{-2}$	Yb	$2,0 \cdot 10^{-6}$
V	$2 \cdot 10^{-3}$	Ag	$4 \cdot 10^{-5}$	Lu	$4,8 \cdot 10^{-7}$
Cr	$5 \cdot 10^{-5}$	Cd	$1,1 \cdot 10^{-4}$	W	$1 \cdot 10^{-4}$
Mn	$2 \cdot 10^{-3}$	In	$< 2 \cdot 10^{-2}$	Au	$4 \cdot 10^{-6}$
Fe	$1 \cdot 10^{-2}$	Sn	$8 \cdot 10^{-4}$	Hg	$3 \cdot 10^{-5}$
Co	$5 \cdot 10^{-4}$	Sb	$5 \cdot 10^{-4}$	Tl	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Ni	$2 \cdot 10^{-3}$	Fe	—	Pb	$3 \cdot 10^{-5}$
Cu	$3 \cdot 10^{-3}$	I	$6 \cdot 10^{-2}$	Bi	$2 \cdot 10^{-5}$
Zn	$1 \cdot 10^{-2}$	C	$5 \cdot 10^{-4}$	Pa	$2,0 \cdot 10^{-9}$
		Ba	$3 \cdot 10^{-2}$	U	$3 \cdot 10^{-3}$

В океане не происходит накопления растворенных микроэлементов. Концентрация их определяется равновесием в системе морская вода — донные осадки. Существенное влияние на содержание микроэлементов оказывают адсорбционные процессы и деятельность организмов. Поскольку микроэлементы вовлекаются в геологические и биологические процессы, происходящие в океане, содержание любого ингредиента изменяется довольно сложным образом как во времени, так и в пространстве.

АНТРОПОГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Выше были рассмотрены основные характеристики химического состава природных вод, а также условия и факторы его формирования. В естественных условиях, как уже подчеркивалось, содержания тех или иных компонентов химического состава регулируются природными процессами. При этом создаются оптимальные условия для равновесия между поступлением химических элементов в воду и выведением их из нее. Лишь в отдельных весьма локальных участках наблюдается аномальное увеличение содержания некоторых микроэлементов. Однако существует еще один очень важный фактор, который вносит свои коррективы в природные процессы и весьма значительно изменяет химический состав природных вод.

Этот фактор — хозяйственная деятельность человека. В течение многих веков человек своей деятельностью изменяет состав природных вод планеты. Нет ни одной области в хозяйстве, где бы не использовалась вода. Огромный рост городов приводит как к росту водопотребления, так и к увеличению количества сточных вод. Промышленные и сельскохозяйственные предприятия вместе со стоками сбрасывают в реки огромное количество загрязняющих веществ, в результате чего в природных водах уменьшается количество растворенного кислорода, ухудшаются условия разложения органических веществ и происходит интенсивное их накопление, увеличиваются концентрации азота, фосфора, различных металлов, хлорорганических соединений и прочих ядохимикатов. Во многих промышленно развитых капиталистических странах

Таблица 75

Среднее содержание некоторых микроэлементов в реках США, мкг/л

Река	As	Cd	Cr ⁶⁺	Co	Pb	Zn	Hg
Миссисипи	9	3,8	1,2	5,5	4	25	0,4
Миссури	9	6	<1	2,7	4,4	21	0,8
Огайо	9	7	1,2	5,5	4	25	0,4
Потомак	<10	<1	2,4	5,7	<1	72	<0,5
Колорадо	<10	1	<1	<1	5,4	11	<0,5
Арканзас	27	3	<1	<1	2,4	70	1,5
Сосквеганна	<10	3,5	1	12,5	13	22	<0,5

Примечание. Содержания элементов, находящихся ниже предела чувствительности, принимались (в мкг/л): As 2; Zn 5; Hg 0,2; Cd, Cr, Co и Pb 0,5. При расчете использованы данные [309].

большинство рек к настоящему времени превратились в сточные канавы, не пригодные не только для водоснабжения, но и для купания. Воды крупнейшей в Европе р. Рейна в настоящее время катастрофически загрязнены на всем ее протяжении.

К голландской границе водами р. Рейна ежедневно выносятся до 40 тыс. т хлоридов, 16,5 тыс. т сульфатов, 295 тыс. т соединений железа и 6 тыс. т прочих токсичных веществ [313]. Проведенные исследования по изучению содержания тяжелых металлов (Pb, Hg, Cr, Ni, Cu, Zn) в донных отложениях р. Рейна показали возрастание их в 5—45 раз от Боденского озера до устья вследствие промышленных загрязнителей [302].

В табл. 75 приведены средние содержания семи опасных элементов-загрязнителей в некоторых наиболее крупных или наиболее известных реках США. Опробованные в различных участках по течению при проведении специальной исследовательской работы Геологической службой США в 1970 г. все эти реки оказались в той или иной степени загрязненными. Даже наиболее чистая из перечисленных рек — Колорадо показала по отдельным гидрохимическим пробам содержание до 5 мкг/л мышьяка, 4 мкг/л кадмия и 20 мкг/л свинца. Что же касается таких загрязненных промышленными отходами рек, как, например, Огайо, то содержание мышьяка в водах этой реки достигает в отдельных участках 70 мкг/л, кадмия 20 мкг/л, кобальта 16 мкг/л, цинка 260 мкг/л, ртути 1,3 мкг/л. По данным М. Флейшера [318], из более 700 проб фильтрованных пресных вод из рек и озер США 6,7% показали содержания кадмия, превышающие допустимый предел. Для мышьяка и ртути эта цифра соответственно составила 1,4 и 4,6%. Динамику загрязнения оз. Онтарио начиная с 1850 г. хорошо иллюстрирует рис. 10.

В водах 11 водотоков шт. Небраска концентрация NO_3 колеблется от 0,6 до 6,1 мг/л, а P_2O_5 от 0,35 до 2 мг/л. Наблюдается корреляционная зависимость между концентрацией этих элементов в водах и плотностью населения [314].

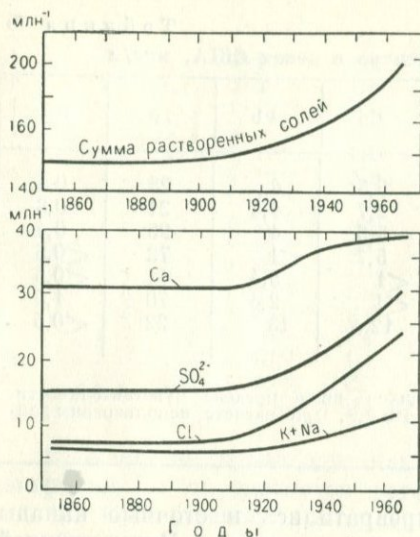


Рис. 10. Изменение в химической характеристике рыб оз. Онтарио [336]

озер, рек и других пресных водоемов, рек и других пресных водоемов, но и морей, и океанов. Наибольшее загрязнение отмечается в прибрежных зонах морей, куда поступают огромные количества неочищенных промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод. Загрязнителями морских вод являются также суда, впадающие в моря и океаны реки и даже атмосфера. Как уже отмечалось выше, в результате деятельности человека резко возросло поступление углекислоты в атмосферу, 35—40% этого добавочного количества CO_2 поглощается океаном. Через атмосферу в воды океана ежегодно поступает 25 тыс. т ДДТ. В последние годы загрязнения ДДТ и многохлористыми дифенилами приобрело глобальный характер.

Весьма существенное значение имеет загрязнение морских вод тяжелыми металлами. Так, в водах северного полушария содержание свинца за короткое время возросло с 0,01—0,02 до 0,07 мкг/л [311]. В Бейрутском порту на расстоянии 100—200 м от берега содержание свинца достигает 10—30 мг/л, а на расстоянии более 1 км — 5—10 мг/л [334]. Обследования, проведенные в Ливерпульском и Бристольском заливах, показали, что наиболее высокие концентрации тяжелых металлов обнаруживаются в районах сбросов бытовых и промышленных сточных вод. Так, в Бристольском заливе содержание в воде меди составляло 4,74 мкг/л, свинца 5,06 мкг/л, кадмия 4,20 мкг/л. В Ливерпульском заливе обнаружено максимальное содержание цинка — 47,6 мкг/л [298—299].

Исследования, проведенные управлениями Гидрометеослужбы при участии Государственного океанографического института, выявили загрязнение прибрежных районов ряда морей СССР.

Ежедневно со сталелитейных заводов г. Чикаго в оз. Мичиган поступает 378,5 млн. л сточных вод, содержащих 0,8 т цианидов, 7,6 т аммиака, 0,84 т взвешенных веществ и 8,5 т нефти [32].

Хотя в Советском Союзе состояние рек и озер не является столь значительным, однако все более развивающиеся промышленность и сельское хозяйство обязывают обратить особое внимание на охрану наших водных богатств.

Загрязнены важнейшие реки в промышленных районах страны. В результате сброса сточных вод в реки уменьшается их прозрачность, возрастает минерализация, увеличивается содержание меди, хрома, никеля, сероводорода, нефти, фенола и т. д. Измененный химический состав вод прослеживается на некотором расстоянии от источников загрязнения.

В результате хозяйственной деятельности человека загрязняются воды не только озер, рек и других пресных водоемов, но и морей, и океанов. Наибольшее загрязнение отмечается в прибрежных зонах морей, куда поступают огромные количества неочищенных промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод. Загрязнителями морских вод являются также суда, впадающие в моря и океаны реки и даже атмосфера. Как уже отмечалось выше, в результате деятельности человека резко возросло поступление углекислоты в атмосферу, 35—40% этого добавочного количества CO_2 поглощается океаном. Через атмосферу в воды океана ежегодно поступает 25 тыс. т ДДТ. В последние годы загрязнения ДДТ и многохлористыми дифенилами приобрело глобальный характер.

Таблица 76

Источники загрязнения морей
и океанов нефтью [335]

Источник	Содержание, тыс. т/год	Процент от общего количе- ства
Потери из танкеров: контролируемые	30	1,4
неконтролируемые	500	24,0
Другие суда	500	24,0
Нефтепромыслы в от- крытом море	100	4,8
Случайное загрязне- ние:		
с судов	100	4,8
прочие	100	4,8
Нефтеперерабатываю- щие предприятия	300	14,4
Воды загрязненных рек	450	21,6

Таблица 77

Состав сточных вод
нефтеперерабатывающих заводов [6]

Показатель	Концентрация, мг/л		
	средняя	мини- мальная	макси- мальная
pH	7,7	7,0	8,1
Окисляе- мость	180,0	75,0	200,0
Сульфаты	127,1	81,0	192,5
Сероводород	—	Следы	8,0
Плотный остаток	950	688	1 532
Механиче- ские примеси	150	59	260
Нефтепро- дукты	10,000	814	41 500

Во всех морях земного шара в последнее время значительно усилилось загрязнение нефтью и нефтепродуктами. Основные источники загрязнения моря нефтью приведены в табл. 76.

О составе сточных вод нефтеперерабатывающих заводов дает представление табл. 77.

Содержание в воде нефти в количестве 0,2—0,4 мг/л придает ей запах керосина, который не устраняется даже при хлорировании.

Прогрессирующее загрязнение морей и океанов приводит к резкому сокращению содержания в воде свободного кислорода (рис. 11), что весьма отрицательно сказывается на развитии экологических систем.

Основными источниками загрязнения природных вод являются хозяйственно-бытовые стоки, предприятия нефтяной, угольной, металлургической и бумажно-целлюлозной промышленности.

Сточные воды городов имеют более или менее сходный состав. Ниже приводится средний химический состав сточных вод городов (в мг/л) по О. А. Алёкину [6]:

K	5,9	Cu	0,5	Pb	0,5	Fe	0,8
Na	23,2	Zn	0,2	P	6,6	Жиры	45,3

Сточные воды промышленных предприятий имеют весьма разнообразный химический состав, зависящий от характера производства.

Весьма интересная работа, характеризующая поступление ионов, загрязняющих поверхностные пресные воды в районе, примыкающем к большому городу, была проведена в 1970 г. в геологической обсерватории Ламонт-

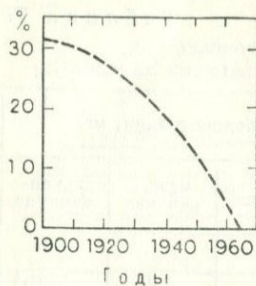


Рис. 11. Снижение содержания кислорода в Балтийском море (процент насыщения) [336]

Доггерти Колумбийского университета (Нью-Йорк) под руководством У. С. Брокера [335]. Для исследования была выбрана территория, непосредственно граничащая с северо-востока с Нью-Йорком. В ее пределах развита сеть поверхностных водотоков и озер с общей поверхностью зеркала вод 378 км². Сток с исследованной территории осуществляется через р. Хакенсак. Баланс поступления ионов приведен в табл. 78. Уже в среднем составе осадков, выпадающих в этом районе, четко проявляется загрязняющее влияние большого города. Концентрация всех ионов уменьшается при удалении от города, хотя присутствие хлор-иона, вероятно, частично связано с близостью океана. Характерно, что сточные воды, составляющие всего 25% притока, привносят с собой основное количество загрязняющих ионов. Источниками сточных вод в данном случае являются завод, расположенный непосредственно вблизи реки, канализация и поля орошения.

Много различных загрязняющих веществ вносится в реки со стоками предприятий целлюлозно-бумажной промышленности (табл. 79).

Ниже приводится состав сточных вод предприятий коксохимических заводов, содержащих такие ядовитые вещества, как фенолы, цианиды и др. [6]-

	Концентрация, г/л
Взвешенные вещества (при 105° С):	
а) общее количество	0,4—0,6
б) летучая часть	0,2—0,3
Сухой остаток (при 105° С):	
а) общее количество	2,5—4,0
б) летучая часть	1,5—2,5
Окисляемость (мг О/л):	1,0—3,0
БПК ₅	3,0—5,0
Хлориды	0,5—4,5
Аммиак	0,8—1,0
Сера (общая)	0,1—0,2
Фенолы	0,5—1,5
Цианиды	0,03—0,1
Осадок	0,5—1,5

Весьма существенное значение имеет загрязнение природных вод предприятиями горнодобывающей промышленности. Так, в США из угольных шахт каждый год в водоемы попадает до 3 млн. т серной кислоты. На территории округа Белмонт, занимающего площадь 137 тыс. га, около 80 тыс. га занято карьерами и отвалами рудодобывающих предприятий. Сточные воды с этих отвалов загрязняют реки округа на значительном протяжении. В водах рек и ручьев на протяжении более 20 км от источника загрязнения обнаруживается увеличение мутности, концентрации сульфатов, значительное понижение рН.

Таблица 78

Баланс поступления ионов в поверхностные воды р. Берген Канти
(окрестность Нью-Йорка, США), млн⁻¹
(по У. С. Брокеру, 1970 г.)

Источники поступления ионов	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Атмосферные осадки (средний состав)	11	40	Следы	25	—	—	—	—
Дождевые воды после взаимодействия с почвой	15	44	30	0,5	7	1	14	6
Соль на дорогах против обледенения	50	—	—	—	30	—	1	—
Известкованные почвы	—	—	20	—	—	—	6	1
Удобрения	—	10	—	15	—	3	—	1
Сточные воды	160	160	210	20	150	20	40	16
Средневзвешенное содержание в воде	90	72	94	16	68	8	26	9

Таблица 79

Средний состав сточных вод целлюлозных заводов, г/л [6]

Свойства воды	Сульфитное производство		Сульфатное производство
	без утилизации	с утилизацией (в спиртовом и дрожжевом производстве)	
Цвет	Темно-желтый		Светло-желтый
Запах	Сульфидных щелоков		Меркаптановый
pH	4	5	—
Взвешенные вещества	0,3	0,2	0,2
Сухой остаток	2,0	1,2	1,8
Окисляемость фильтрованной воды, мг O ₂ /л	2,0	0,6	0,5
БПК ₅ *	0,4	0,2	0,2

* Биологическое потребление кислорода за 5 сут.

Весьма существенное влияние на состояние водных ресурсов оказывает загрязнение природных вод, связанное с сельскохозяйственным производством. Основными источниками загрязнения в этом случае являются:

- 1) отходы животноводства;
- 2) эрозия почв;
- 3) применение удобрений;
- 4) остаточные количества пестицидов.

Отходы животноводства в США составляют свыше 1 млрд. т/год. В результате в подземные и поверхностные воды поступает большое количество азота из навоза молочных ферм. Так, в одном из районов (между городами Лос-Анджелесом и Риверсайдом), где на 1 га сельскохозяйственной площади, служащей для размещения отходов молочного животноводства, приходится 25 коров, анализировали грунтовые воды. На глубине от 3 до 6 м в среднем в водах обнаружено 315 мг/л NO_3^- (допустимый стандарт 45 мг/л NO_3^-). Проведенные расчеты показывают, что, для того чтобы не превышать допустимого стандарта содержания NO_3^- в грунтовых водах, на площадь размещения отходов молочных ферм в 1 га должно приходиться не более 7—10 коров [300].

Около половины откладываемых в реках твердых материалов сносится с сельскохозяйственных земель (свыше 4 млрд. т/год). Наряду с тем что продукты твердого стока содержат фосфаты, пестициды и другие органические и неорганические материалы, они вызывают гибель рыб, помутнение вод, заливают водоемы и водотоки, засоряют трубопроводы.

Присутствие в поверхностных водах, используемых для орошения, избыточных количеств солей, имеющих антропогенное происхождение, может вызвать серьезное засоление почв.

Большой вред наносит загрязнение поверхностных и подземных вод пестицидами. Они поступают в природные воды со сточными водами предприятий, их производящих, с поверхностным стоком из территорий, обработанных пестицидами и т. д. Так, в США сброс стоков с одного из предприятий, производящего паратион, привел к загрязнению реки на значительном расстоянии и к гибели рыбы. На расстоянии 160 км от места сброса стоков в реку в выловленной рыбе обнаруживался паратион в количестве 0,75—1,5 мг/кг.

В результате стока с участка, обработанного ДДТ из расчета 0,6 кг ядохимиката на 1 га площади, в ручьях, расположенных на расстоянии 300 м от границ обработанной территории, было обнаружено $3 \cdot 10^{-5}$ мг/л ДДТ. В р. Флиик-Крик (южные штаты США), используемой для водоснабжения, в течение всего года обнаруживается таксофен. Максимальные количества его ($4 \cdot 10^{-4}$ мг/л) наблюдаются в период применения пестицидов.

С промышленными сточными водами в водоемы попадают многие металлы и их соединения, характеризующиеся токсичными свойствами. Некоторые из них обладают кумулятивным действием, которое проявляется после накопления их в организме и внезапного поступления в кровь и ткани. Ядовитые металлы, попадая в водоемы, отрицательно влияют на гидрохимические процессы самоочищения, замедляют восстановление качества воды в реке.

Алюминий отличается незначительным токсичным действием. Наиболее ядовитыми являются его хлористые, азотнокислые и уксуснокислые соли.

Соединения алюминия содержатся в сточных водах алюминиевых заводов и многих предприятий горнодобывающей, химической и текстильной промышленности. Ниже приводится содержание алюминия (в мг/л) в сточных водах различных предприятий [78]:

Производство глинозема	10,0—70,0
То же, титана	220
Станкостроительные заводы	6—12
Алюминиевые заводы	338—1038
Машиностроительные заводы	2—6

Растворимые в воде соединения алюминия вызывают катар желудка и кишечника, сильно раздражают слизистую оболочку глаза. По данным ряда исследователей, минимальная вредная концентрация хлористых и азотно-кислых солей алюминия составляет 0,1 мг/л (в пересчете на Al) [78]. Предельно допустимые концентрации алюминия в питьевой воде и в воде водоемов ни в СССР, ни за рубежом законодательством не установлены*.

Бериллий. Соединения бериллия, поступающие в организм с питьевой водой, являются очень токсичными. Содержание в воде 0,5—1,0 мг/л Ве тормозит биохимические процессы самоочищения водоемов. Установленных законом ПДК в питьевой воде нет, в водоемах — $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Ванадий при содержании в питьевой воде в количестве 0,03—0,022 мг/л уменьшает число заболеваний зубов, однако в более высоких концентрациях он оказывает токсичное действие. ПДК в питьевой воде законодательством ни в одной стране не регламентируется, в водоемах в качестве высшего предела рекомендовано значение 0,1 мг/л. В сточных водах, поступающих на сооружения биологической очистки, концентрация ванадия не должна превышать 5 мг/л.

Кадмий обладает токсичными и кумулятивными свойствами. При поступлении в организм накапливается в печени, почках и селезенке, а также вызывает анемию, снижает содержание кислорода в крови. В СССР в водоемах хозяйственно-бытового назначения установлены ПДК, равные 0,01 мг/л. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) установила аналогичные ПДК кадмия в питьевой воде (0,01 мг/л).

Кобальт отличается токсичными и канцерогенными действиями. Поступает в реки со стоками никелево-кобальтовых и свинцово-цинковых заводов. Концентрация кобальта в них составляет 0,86—1,0 мг/л. В водоемах хозяйственно-бытового назначения ПДК составляет 1 мг/л.

Медь малотоксична, но обладает кумулятивным действием. Содержится в сточных водах металлургических, металлообрабатывающих, машиностроительных, текстильных и других предприятий. ПДК питьевой воды: европейский стандарт — 0,05 мг/л, Санитарная служба США — 1 мг/л, ВОЗ —

* Ряд авторов рекомендуют следующие значения ПДК (в мг/л):

Е. Л. Веан (1962 г.) — 0,05 (в питьевой воде),
 Я. М. Грушко (1965 г.) — 0,05 (в водоемах),
 М. И. Некипелов (1966 г.) — 0,1 »
 А. А. Петина (1965 г.) — 0,5 »

Таблица 80

Предельно допустимые концентрации некоторых вредных веществ в воде

Элементы и соединения	ПДК водоемов, мг/л		Элементы и соединения	ПДК водоемов, мг/л	
	рыболов- ственных	санитарно- бытового назначения		рыболов- ственных	санитарно- бытового назначения
Аммиак	0,1	—	Полихлорпинен	6,5	0,2
Алкилсульфат	0,5	—	Ртуть	0,005	0,2
Бензол	—	0,5	Свинец	0,1	0,1
Ванадий	—	0,1	Селен	—	0,1
Барий	—	4,0	Сероуглерод	1,0	1,0
Бериллий	0,0002	—	Сурьма	—	0,05
Гексахлоран	Отсут- ствует	0,02	Фтор	—	1,5
ДДТ	То же	0,2	Фенол	0,001	0,001
Кадмий	0,005	0,01	Хлор свободный	Отсутствует	—
Кобальт	0,01	1,0	Хром ⁶⁺	—	0,1
Магний	50,0	—	Хром ³⁺	—	0,5
Медь	0,01	0,1	Цинк	0,01	1,0
Молибден	—	0,5	Цианиды	0,05	0,1
Мышьяк	0,05	0,05	Титан	—	0,1
Никель	0,01	0,1			
Нефть и нефтепродукты (в растворенном и эмульгированном состояниях)	0,05	0,1			

1,5 мг/л, в СССР — 3 мг/л; водоемов: санитарно-бытового назначения — 0,1 мг/л, рыболовственных — 0,01 мг/л, сточных вод — 0,05 мг/л.

Мышьяк обладает высокой токсичностью. При поступлении в организм легко всасывается слизистыми оболочками, поступает в кровь и разносится во все органы и ткани. Широко применяется как ядохимикат в сельском и лесном хозяйствах и с поверхностным стоком поступает в водоемы. ПДК питьевой воды: европейский стандарт — 0,2 мг/л, в СССР — 0,05 мг/л, Санитарная служба США — 0,05 мг/л; водоемов хозяйственно-бытового и рыболовственного назначения — 0,05 мг/л (Англия).

Никель. Имеются противоречивые данные о токсичности этого металла. Очевидно, она невелика, но ряд авторов относит никель к числу канцерогенных веществ. Концентрация никеля в питьевой воде не нормируется, ПДК для водоемов хозяйственно-бытового назначения составляет 0,1 мг/л, рыболовственных водоемов — 0,01 мг/л. В сточных водах, поступающих на сооружения биологической очистки в СССР, установлена ПДК, равная 1 мг/л.

Ртуть и ее соединения чрезвычайно токсичны для человека и теплокровных животных. Летальная доза ртути при введении ее в организм взрослого человека с питьевой водой составляет 75—300 мг/сут [75]. Ртуть поступает в водоемы со сточными водами обогатительных фабрик и некоторых других промышленных предприятий. ПДК в питьевой воде не нормируется ни в СССР, ни за рубежом, так как любые определяемые концентрации ртути в питьевой воде недопустимы. Для водоемов ПДК составляет 0,005 мг/л.

В табл. 80 приведены предельно допустимые концентрации вредных веществ в воде водоемов санитарно-бытового и рыбохозяйственного назначения.

ОХРАНА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ В СССР

В нашей стране рациональному использованию и охране водных ресурсов уделяется значительное внимание. За последний период, начиная с 1947 г., был принят ряд законодательных актов, направлявших внимание государственных и хозяйственных органов на выполнение большой программы работ по ликвидации и предупреждению загрязнения водных ресурсов страны. В апреле 1960 г. было принято Постановление Совета Министров СССР «О мерах по упорядочению использования и усилению охраны водных ресурсов СССР». Во исполнение этих решений были созданы специальные органы по использованию и охране водных ресурсов с контрольными инспекциями по бассейнам рек.

До 1971 г. названное Постановление и целый ряд принятых в развитие его постановлений Совета Министров СССР и союзных республик являлись основными законодательными актами, регулирующими использование и охрану водных ресурсов. С 1 октября 1971 г. соответствующим законом Верховного Совета СССР введены в действие Основы водного законодательства Союза ССР и союзных республик. При этом Президиуму Верховного Совета СССР и президиумам верховных советов союзных республик было поручено привести законодательство Союза ССР и союзных республик в соответствие с Основами водного законодательства.

Основы водного законодательства Союза ССР и союзных республик являются документом большого государственного значения. В этом законе изложены обязательные для всех государственных органов, министерств, ведомств, предприятий, учреждений, организаций и отдельных граждан основные принципиальные положения о порядке использования и охраны рек, озер, морей, водохранилищ и других поверхностных, а также подземных водных источников, находящихся на территории СССР. Основы водного законодательства обладают высшей юридической силой. Все законодательные нормы по вопросам водных ресурсов должны быть приведены в соответствие с Основами, а в случае противоречия — подлежат отмене. Новые акты водного законодательства и все нормативные документы должны разрабатываться также в полном соответствии с Основами. В развитие Основ водного законодательства во всех союзных республиках принимаются водные кодексы, которые подробно и всесторонне определяют порядок использования вод для разнообразных нужд населения и всех отраслей народного хозяйства, охраны вод и предупреждения их загрязнения.

В СССР разработаны и утверждены «Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» и «Правила санитарной охраны прибрежных вод морей». «Правила охраны поверхностных вод» включают две категории водоемов хозяйственно-бытового и рыбохозяйственного водопользования.

К первой категории отнесены водные объекты, являющиеся источниками централизованного или нецентрализованного питьевого водоснабжения населения и предприятий пищевой промышленности. Сюда же относятся рыбохозяйственные водоемы, используемые для воспроизводства и сохранения ценных видов рыб.

Вторая категория включает водоемы, используемые для спорта, отдыха населения и различных рыбохозяйственных целей. Разработаны требования, предъявляемые к качеству вод указанных водных объектов, и мероприятия по их выполнению. Условия спуска сточных вод и водоемов определяются с учетом степени смешения и разбавления их водой водоема на пути от места выпуска до створа ближайших пунктов питьевого, культурно-бытового, рыбохозяйственного использования.

«Правила санитарной охраны прибрежных вод морей» обеспечивают создание благоприятных санитарных условий оздоровительно-лечебного и культурно-бытового водопользования.

Контроль за охраной водных ресурсов от загрязнения в Советском Союзе осуществляют несколько государственных органов. Министерство мелиорации и водного хозяйства СССР и его бассейновые инспекции осуществляют государственный межведомственный контроль за использованием и охраной водных ресурсов от загрязнения и истощения. Ими взято на учет 75 000 промышленных, сельскохозяйственных и коммунальных предприятий, сбрасывающих в водоемы 256 млн. м³/сут отработанных сточных вод. На контролируемых объектах органами водного надзора проводится систематическая проверка выполнения водоохраных мероприятий, анализируется состав сточных вод, определяется их влияние на качество природных вод и разрабатываются мероприятия по улучшению работы действующих очистных сооружений.

Бассейновые инспекции Министерства мелиорации и водного хозяйства СССР проводят также большую организационную работу по упорядочению использования и усилению охраны водных ресурсов. Они совместно с инженерно-техническим персоналом предприятий принимают меры по снижению промышленного потребления воды, обеспечению многократного использования ее в производстве, уменьшению количества сбрасываемых сточных вод и степени их загрязненности.

Органы санитарно-эпидемиологической службы Министерства здравоохранения СССР осуществляют контроль за охраной чистоты вод, используемых в качестве источников питьевого водоснабжения, и водоемов, являющихся объектами культурно-бытового пользования. Органы здравоохранения ведут также: разработку санитарно-гигиенических нормативов качества вод, используемых для питьевого водоснабжения и культурно-бытовых целей; систематическое изучение санитарного состояния водоемов и определение необходимых мер по ликвидации вредного влияния загрязнения на условия жизни и здоровье человека; оценку гигиенической эффективности всех мероприятий;

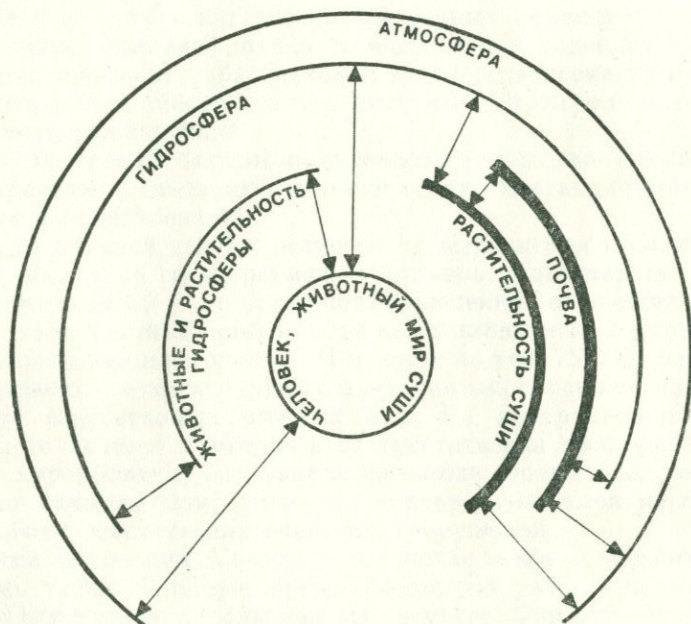
направленных на охрану вод от загрязнения.

Контроль за санитарным состоянием водоемов, имеющих рыбохозяйственное значение, и за проведением мероприятий по их охране осуществляют органы Министерства рыбного хозяйства СССР.

Контроль за использованием и охраной подземных вод, а также изучение их состояния проводит Министерство геологии СССР и его местные органы.

Перечисленные государственные органы проводят также экспертизу и согласование проектов строительства и реконструкции всех хозяйственных объектов, деятельность которых может привести к загрязнению природных вод.

ПОЧВЫ И РАСТЕНИЯ



Под почвой, по определению В. В. Докучаева, «...следует разуместь те дневные или близкие к ним горизонты горных пород (все равно каких), которые были более или менее естественно изменены под влиянием воды, воздуха и различного рода организмов — живых или мертвых, что и сказывается заметным образом на составе, структуре и цвете таких образований. Где этого нет, там нет естественных почв, а есть или искусственная смесь или горная порода» [100, с. 171].

К факторам почвообразования относятся почвообразующие породы, растительные и животные организмы, климат, рельеф, почвенные и грунтовые воды, время и хозяйственная деятельность человека.

Почвообразующая порода представляет собой верхние слои выходящих на поверхность горных пород, которые в процессе почвообразования превращаются в почву.

Гранулометрический состав породы влияет на водо- и воздухопроницаемость почвы, ее влагоемкость и водоудерживающую способность, т. е. определяет водный режим почвы, условия произрастания растений и скорость передвижения в ней веществ.

Минеральный и химический состав почвообразующей породы оказывает влияние на ход химических процессов в почве и формирование ее химического состава.

Материнская почвообразующая порода обогащает почву определенными химическими элементами. Так, на лёссовидных суглинках формируются почвы с высоким содержанием углекислых кальция и магния, а почвы на покровных суглинках или ледниковых песках не содержат этих соединений. Для почв, формирующихся на бескарбонатных породах, характерна, как правило, кислая реакция почвенного раствора. Почвы, развитые над основными породами, относительно обогащены никелем, медью, кобальтом, цинком, над кислыми — литием, бериллием.

Живые организмы играют ведущую роль в почвообразовании. Особенно велика роль наземных растений и микроорганизмов.

Растения обеспечивают почву органическим веществом, создают и активно поддерживают несколько взаимосвязанных потоков веществ: 1) зольных веществ из глубоких слоев почвы в ее верхние слои и на поверхность; 2) органических веществ, синтезированных из углерода атмосферы; 3) почвенного азота и почвенной влаги в верхние слои почвы; 4) кислорода из атмосферы в почву; 5) углекислоты из почвы в атмосферу.

Обеспечение почвы органическими соединениями, образовавшимися в растениях, поглощение растениями зольных элементов и отдача их в почву в процессе отмирания живого вещества в различных климатических зонах протекают с различной интенсивностью (табл. 81, 82).

Микроорганизмы обеспечивают разложение органических остатков, в результате чего образуются органические кислоты, под действием которых возможен распад минералов и переход продуктов распада в раствор. Некоторые

Таблица 81

Показатели биологической продуктивности растительности [245]

Тип растительности	Биомасса *			Прирост, т/га	Опад **, т/га	Лесная подстилка, т/га
	почва, т/га	наземная часть растений, %	корни, %			
Арктическая тундра	50	30	70	1,0	1,0	3,5
Кустарниковая тундра	21,8	17	83	2,5	2,4	83,5
Ельник северной тайги	100,0	78	22	4,5	3,5	30,0
Ельник южной тайги	330,0	78	22	8,5	3,5	35,0
Дубрава	400,0	76	24	9,0	6,5	15,0
Луговая степь (остепненные луга)	25,0	32	68	13,7	13,7	12,0
Сухая степь	10,0	15	85	4,2	4,2	1,5
Полукустарниковая пустыня	4,3	13	87	1,2	1,2	—

* Биомасса — общее количество органического вещества растительных сообществ.
 ** Опад — количество ежегодно отмирающего органического вещества.

Таблица 82

Накопление азота и зольных элементов растениями, кг/га [245]

Тип растительности	Содержание в биомассе		Ежегодно захватывается растительностью		Ежегодно поступает в почву от растительности		Содержание в лесной подстилке азота и зольных элементов
	азота	зольных элементов	азота	зольных элементов	азота	зольных элементов	
Арктическая тундра	81	78	21	17	20	17	280
Кустарниковая тундра	486	428	52	58	51	56	4200
Ельник северной тайги	350	1960	58	60	48	52	1300
Ельник южной тайги	720	1960	41	114	35	85	1300
Луговая степь	274	909	161	521	161	521	800
Сухая степь	103	242	45	116	45	116	70
Полукустарниковая пустыня	61	124	18	41	18	41	—

микроорганизмы могут вызвать распад таких стойких минералов, как полевые шпаты и даже кварц. Под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов образуется органическое вещество почвы. Существуют микроорганизмы, усва-

ивающие элементарный азот воздуха, вовлекая тем самым его в процесс почвообразования.

Сущность биологического фактора заключается в том, что зеленые растения в сочетании с микроорганизмами вовлекают в процесс почвообразования радиационную энергию Солнца и создают восходящий поток зольных веществ и азота, состав которого определяется биологическими особенностями растений [244].

Большую роль в почвообразовании играют также водоросли, грибы, актиномицеты, лишайники и почвенные животные.

Водоросли развиваются на поверхности почвы. Наибольшее количество их отмечается в наиболее влажные годы. Под их влиянием происходит синтез нового органического вещества; грибы и актиномицеты (одноклеточные организмы, палочковидные клетки которых обладают способностью ветвиться) являются основными разрушителями органического вещества и даже таких стойких органических соединений, как клетчатка и лигнин. Образующиеся при этом органические кислоты увеличивают почвенную кислотность и влияют на преобразование минералов; лишайники избирательно поглощают из горных пород, на которых они образовались, необходимые им элементы и прежде всего фосфор, серу, кальций, калий, натрий. Почвенные животные, особенно дождевые черви, принимают активное участие в переработке органического вещества.

К л и м а т оказывает большое влияние на формирование водного и теплового режимов почвы, что, в свою очередь, влияет на процессы разложения и выщелачивания органических остатков, распад минералов и миграцию химических элементов в почвенной толще.

Из атмосферы в почву поступает кислород, обеспечивающий осуществление процессов окисления в почве и разложение органических остатков. Атмосфера является также источником азота. В то же время из почвы в атмосферу поступает углекислота.

С вулканическими газами, а также метеоритной и космической пылью возможно поступление в почву ряда макро- и микроэлементов.

П о ч в е н н о - г р у н т о в ы е в о д ы оказывают влияние на водный и воздушный режимы почвы. Они могут явиться источником поступления в почву ряда химических элементов (бора, иода, железа, кобальта, никеля, ванадия, меди, бария, стронция, лития, цезия, рубидия) при выпадении в осадок из воднорастворимых соединений. В отдельных случаях почвенно-грунтовые воды вызывают засоление почв.

Р е л ь е ф перераспределяет тепло и энергию, поступающую на поверхность почвы, оказывая тем самым влияние на влаго- и теплообороты почвы. Особенности рельефа часто определяют воздействие на почву грунтовых вод.

В р е м я — это особый фактор почвообразования. Условия почвообразования не остаются постоянными, а изменяются во времени, что влечет за собой и изменение почвы, в процессе которого она проходит различные стадии развития. Скорость смены стадий на разных этапах различна. Абсолютный возраст почв определяется возрастом поверхности, на которой они образовались. В случае омоложения поверхности в результате смыва или погребения

Таблица 83

Емкость катионного обмена
тонкодисперсной части почвы [94]

Компонент	Емкость обмена, мг-экв на 100 г вещества
Каолинит	3—20
Гидрослюда	20—50
Монтмориллонит	60—150
Гуминовая кислота:	80—150
подзолистых почв	350
черноземных почв	400—500
Гумус почвы (в среднем)	100—200

Таблица 84

Поглотительная способность
некоторых зональных почв СССР [94]

Почва	Емкость поглощения, мг-экв на 100 г почвы	Характерные поглощенные катионы
Подзолистая	10—30	$Ca > H > Mg$
Серая лесная	20—40	$Ca > Mg > H$
Чернозем	40—60	$Ca > Mg$
Каштановая	15—30	$Ca > Mg \geq Na$
Серо-бурая	10—20	$Ca > Mg, Na, K$
Краснозем	10—18	$H > Mg > Ca$

под свежими наносами возраст почвы отсчитывается со времени омоложения поверхности.

Влияние сельскохозяйственной деятельности человека заключается в изменении существующих природных условий почвообразования и проявляется в вырубке леса, превращении леса в выгон или луг, лесонасаждении, орошении или осушении, строительстве промышленных предприятий и их эксплуатации, земляных и транспортных работах, применении органических и минеральных удобрений, а также средств борьбы с болезнями растений, вредителями сельского хозяйства, сорняками и т. д.

В результате часть площадей уходит под строительство, меняются условия обеспечения почвы влагой, солнечной энергией, нарушается структура и изменяются физико-химические свойства почвы, обеспеченность ее органическим веществом и элементами питания.

Применение различных удобрений и средств химической защиты растений оказывает значительное влияние на химический состав почвы. Неумеренное применение этих веществ может привести к появлению в почвах токсичных доз химических соединений и элементов. С отходами промышленных предприятий, транспорта, сельского хозяйства и в связи с производством различного рода ядерных испытаний возможно поступление в почву большого количества различных химических веществ, многие из которых являются токсичными для живых организмов.

Почва — очень сложное образование, состоящее из четырех фаз: твердой, жидкой, газообразной и живой.

Твердая фаза представлена двумя формами твердого вещества: крупнодисперсной (размер частиц более 0,001 мм) и тонкодисперсной (размер частиц от 0,001 мм и меньше). К первой форме относятся обломки горных пород и слагающих их минералов, минеральные новообразования, слабо разложившиеся органические остатки; ко второй — частицы новообразованных и породообразующих, в основном глинистых минералов, продукты разложения животных и растительных остатков.

Т а б л и ц а 85

Оптимальные условия кислотности почвы для некоторых сельскохозяйственных культур [70]

Культура	Оптимальное значение рН солевой вытяжки	Культура	Оптимальное значение рН солевой вытяжки
Рожь	5,5—5,7	Горох	6,0—7,0
Пшеница	6,0—7,5	Бобы	5,0—7,0
Овес	5,0—7,5	Вика	6,3—6,8
Ячмень	6,8—7,5	Капуста	6,0—7,4
Просо	5,5—7,5	Лен	6,0—6,5
Кукуруза	6,0—7,0	Конопля	7,0—7,5
Сорго	—	Сахарная свекла	7,0—7,5
Рис	4,0—7,5	Картофель	5,0—5,5
Гречка	4,7—7,5	Люпин	4,0—6,0

Тонкодисперсная масса почвы играет очень важную роль в почвообразовании и носит название *почвенного поглощающего комплекса*.

Емкость поглощения или обмена почв (количество поглощенных оснований и водорода) определяется составом и количеством тонкодисперсных частиц (табл. 83).

Как видно из табл. 83, наибольшей емкостью поглощения характеризуется гумус черноземных почв. Что касается минеральной части почв, то наибольшая поглотительная способность характерна для монтмориллонита, а наименьшая — для каолинита. Гидрослюды занимают промежуточное положение. Поглотительная способность почвы в целом будет определяться соотношением между минералами группы гидрослюд и монтмориллонита, с одной стороны, и каолинита — с другой.

Определенный тип почвы характеризуется определенной емкостью поглощения и определенным составом поглощенных катионов (табл. 84).

Тонкодисперсная часть почвы в значительной степени определяет ее физические свойства, а также условия питания растений. Большинство элементов, необходимых для нормального роста и развития растений, аккумулируется тонкодисперсной частью почв. Такими элементами являются кальций, калий, магний, натрий и ряд микроэлементов.

Состав поглощенных катионов, в свою очередь, оказывает влияние на тонкодисперсную часть почвы и тем самым на некоторые ее свойства. Так, при насыщении тонкодисперсной части ионами водорода ухудшается структура почвы и создаются неблагоприятные условия питания растений; ионы натрия способствуют разрушению агрегатов, диспергированию тонкодисперсных частиц и их вымыванию; ионы кальция в противоположность ионам водорода и натрия обуславливают коагуляцию частиц, их неподвижность и повышают прочность почвенной структуры. Состав поглощенных катионов оказывает влияние на молекулярную влагоемкость, высоту поднятия воды, пластичность, электропроводность и другие свойства почвы.

Таблица 86
Состав почвенного
и атмосферного воздуха, об. % [94]

Компоненты	Воздух	
	атмосферный	почвенный
Азот	78	78—80
Кислород	21	0,1—20
Углекислый газ	0,03	0,1—15,0

ют в почвенный раствор в результате в почве. Нитрат-ион может поступать в почву из атмосферы, где образование окислов азота связано с грозовыми разрядами; фосфат-ион, хлор-ион и сульфат-ион поступают в почвенный раствор при растворении соответствующих минералов и разрушении растительных остатков. В почвенных растворах некоторых почв помимо катионов щелочных и щелочноземельных металлов содержатся Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} и в незначительном количестве катионы ряда микроэлементов. Кроме того, в почвенном растворе находятся воднорастворимые органические соединения: фульвокислоты, аминокислоты, сахара, спирты и др.

Состав и концентрация почвенного раствора обуславливают его актуальную кислотность или щелочность. Степень кислотности является важным показателем почвы. Так, в кислых почвах не содержатся хлориды, сульфаты, карбонаты; нейтральные почвы характеризуются присутствием карбонатов; в щелочных почвах помимо карбонатов присутствуют также хлориды и сульфаты. Реакция почвенного раствора играет большую роль в жизнедеятельности растений. Различные растения нормально развиваются в определенных интервалах значений pH (табл. 85).

Газообразная фаза представлена почвенным воздухом, состав которого отличается от состава атмосферного воздуха (табл. 86).

Состав почвенного воздуха определяется биологическими процессами, протекающими в почве. Корневые системы растений энергично поглощают кислород и выделяют углекислый газ. В различных типах почв, развитых под различными насаждениями, состав почвенного воздуха неодинаков (табл. 87). Накопление углекислого газа в почвенном воздухе в количестве 6% и более отрицательно сказывается на развитии растений. Состав почвенного воздуха может меняться. Так, в случае плотного сложения почвы или избыточной увлажненности количество кислорода в почве резко падает. Начинают развиваться анаэробные микробиологические процессы, приводящие к появлению в воздухе почвы метана, сероводорода, аммиака. Над нефтяными и газовыми месторождениями почвенный воздух обогащен углеводородами; над месторождениями радиоактивных элементов в воздухе появляется гелий.

Между почвенным и атмосферным воздухом происходит постоянный газообмен, причем наиболее активно он протекает в приповерхностных слоях

Жидкая фаза почвы представлена почвенным раствором, играющим чрезвычайно важную роль в питании растений. В почвенном растворе содержатся газы, причем растворимость их имеет следующий порядок: $CO_2 > O_2 > N_2$ и зависит от давления газа, температуры и содержания других компонентов. В виде ионов в почвенном растворе находятся: HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H^+ .

Анионы (HCO_3^- , NO_2^- и NO_3^-) поступа-

биологических процессов, протекающих

Таблица 87

Содержание кислорода и углекислоты в почвенном воздухе шведских лесов [244]

Характер леса	Содержание, %	
	O ₂	CO ₂
Сухие еловые леса с грубым гумусом	19—20	0,1—1,1
Еловые леса влажные до заболоченных с покровом из сфагнумных мхов	1—20	1,0—6,0
Еловые леса по склонам, более богатых травами	19—20	0,1—1,5
Сосновые леса на песках	20—21	0,1—0,7
Песчаные почвы с оршптейном	19—20	0,3—1,2
Буковые леса с грубым гумусом	19—20	0,1—1,3
Лиственные леса с легким гумусом	20—21	0,1—0,5

Таблица 88

Миграционные ряды химических элементов

Ряд	Элемент	Порядок выноса, %
Энергично выносимые	Cl(Br, I), S	$n \cdot 10^1$
Легко выносимые	Ca, Na (Mg, K)	$n \cdot 10^0$
Подвижные	SiO ₂ (из силикатов), P, Mn	$n \cdot 10^{-1}$
Инертные (слабоподвижные)	Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Ti ⁴⁺	$n \cdot 10^{-2}$
Практически неподвижные	SiO ₂ (кварц) и др.	$n \cdot 10^{-\infty}$

почвы. В связи с этим нижние горизонты почвы более обогащены углекислотой по сравнению с верхними.

Ж и в а я ф а з а почвы представлена совокупностью всех живых организмов, как растительных, так и животных.

Формирование химического состава почв осуществляется под влиянием большого геологического и малого биологического круговоротов веществ в природе.

Большой геологический круговорот представляет собой геохимический процесс миграции химических элементов от выветривающихся на суше горных пород к осадочным отложениям моря, которые в дальнейшем вновь подвергаются выветриванию. Сущность малого биологического круговорота заключается в том, что растения через тот или иной промежуток времени возвращают в почву извлеченные из нее элементы, но уже в форме других соединений и в другие почвенные слои, т. е. происходит миграция химических элементов в системе почва — растение — почва.

Почва по своему положению находится как бы на стыке этих двух природных циклов. С одной стороны, химический состав почвы определяется

Ряды миграции элементов в окислительной и восстановительной сероводородной обстановках зоны гипергенеза [222]

Окислительная обстановка					Контрастность миграции	Резко восстановительная обстановка (с H ₂ S)					
Интенсивность миграции	K _x *					← ————— сильная слабая ————— → ← ————— →	K _x				
	100	10	1	0,1	0,01		100	10	1	0,1	0,01
Очень сильная	S, Cl, B, Br, I					Cl, Br, I	Cl, B, Br, S				
Сильная			Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, Se			Ca, Na, Mg, F, Sr Zn, U	Ca, Na, Mg, F, Sr				
Средняя			Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, Cs, As, Tl, Ra			S, K, P Ni, Cu, Co	Si, K, P, Rb, Li, Cs, Tl, Ra				
Слабая и очень слабая			Al, Fe, Ti, Zr, J, Nb, TR, Th, Be, Ta, Sn, Hf, Rd, Ru, Rh, Os, Pt			Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Sn, Hf, Pt	Al, Ti, Zr, V, Zn, Ni, Cu, TR, Nb, Co, Sc, Be, Ta, Sn, U, Mo, Hf, Se, Pd, Ru, Rh, Os, Pt				

* K_x — коэффициент водной миграции.

Таблица 90

Содержание микроэлементов в основных типах почв СССР, млн⁻¹

Элемент	Почвы тундры и лесотундры Колыменского полуострова	Подзолистые почвы тайги.	Серые лесные почвы европейской части СССР	Черноземные почвы степей	Каштановые почвы сухих степей	Сероземные почвы полуустуев	Солончаки и солонцы	Среднее содержание по А. П. Виноградову [46]
Литий	$\frac{14,0}{15,0}$ *	$\frac{23,5}{125}$	$\frac{26,4}{38}$	$\frac{33,8}{1026}$	$\frac{34,2}{68,0}$	$\frac{37,2}{16}$	$\frac{35,0}{14,0}$	$\frac{30}{-}$
Бериллий	—	$\frac{1,5}{121}$	$\frac{3,0}{38}$	$\frac{3,2}{123}$	$\frac{4,0}{30}$	$\frac{1,0}{46}$	—	$\frac{6,0}{-}$
Бор	$\frac{1,8}{15}$	$\frac{5,8}{121}$	$\frac{12,3}{38}$	$\frac{19,7}{123}$	$\frac{30,0}{30}$	$\frac{46,0}{46}$	$\frac{53,2}{14,0}$	$\frac{10,0}{-}$
Фтор	$\frac{135,0}{15}$	$\frac{208,0}{65}$	$\frac{312,0}{38}$	$\frac{285,0}{123}$	$\frac{158,0}{30}$	$\frac{170,0}{46}$	—	$\frac{200,0}{-}$
Фосфор	$\frac{1110,0}{32}$	$\frac{700,0}{350}$	$\frac{1500,0}{65}$	$\frac{700,0}{150}$	$\frac{700,0}{150}$	$\frac{700,0}{126}$	—	$\frac{800}{-}$
Сера	$\frac{1400,0}{32}$	$\frac{720,0}{350}$	$\frac{720,0}{65}$	$\frac{720,0}{289}$	$\frac{720,0}{150,0}$	$\frac{720,0}{126,0}$	$\frac{760,0}{38,0}$	$\frac{850,0}{-}$
Титан	$\frac{5395,0}{126}$	$\frac{4045,0}{328}$	$\frac{4400,0}{132}$	$\frac{4780,0}{1026}$	$\frac{4075,0}{68}$	$\frac{1990,0}{46}$	$\frac{2120,0}{24}$	$\frac{4600,0}{-}$
Ванадий	$\frac{108,6}{126}$	$\frac{63,5}{328}$	$\frac{118,0}{132}$	$\frac{145,0}{1026}$	$\frac{79,0}{68}$	$\frac{86,0}{46}$	$\frac{83,0}{22}$	$\frac{100,0}{-}$
Хром	$\frac{58,0}{126}$	$\frac{180,0}{328}$	$\frac{250,0}{132}$	$\frac{286,0}{1026}$	$\frac{328,0}{68}$	$\frac{467,0}{46}$	—	$\frac{200,0}{-}$
Марганец	$\frac{1205,0}{126}$	$\frac{715,0}{928}$	$\frac{1025,0}{132}$	$\frac{885,0}{1026}$	$\frac{722,0}{68}$	$\frac{725,0}{46}$	$\frac{670,0}{668}$	$\frac{850,0}{-}$
Кобальт	$\frac{7,0}{126}$	$\frac{8,4}{389}$	$\frac{12,4}{132}$	$\frac{13,2}{1026}$	$\frac{11,7}{68}$	$\frac{6,9}{46}$	$\frac{9,6}{446}$	$\frac{8,0}{-}$
Никель	$\frac{38,8}{126}$	$\frac{23,2}{825}$	$\frac{30,3}{132}$	$\frac{72,1}{1026}$	$\frac{46,0}{68}$	$\frac{19,0}{46}$	$\frac{29,5}{156}$	$\frac{40,0}{-}$
Медь	$\frac{20,9}{126}$	$\frac{15,3}{2590}$	$\frac{23,5}{132}$	$\frac{28,9}{1026}$	$\frac{15,8}{68}$	$\frac{24,0}{46}$	$\frac{20,2}{668}$	$\frac{20,0}{-}$
Цинк	$\frac{83,0}{126}$	$\frac{41,3}{1540}$	$\frac{60,0}{132}$	$\frac{62,0}{1026}$	$\frac{52,3}{68}$	$\frac{50,0}{46}$	$\frac{54,6}{380}$	$\frac{50,0}{-}$
Мышьяк	$\frac{1,6}{15}$	$\frac{3,0}{43}$	$\frac{4,7}{38}$	$\frac{5,9}{123}$	$\frac{5,2}{30}$	$\frac{2,5}{46}$	—	$\frac{5,0}{-}$
Бром	$\frac{15,0}{25}$	$\frac{1,3}{28}$	$\frac{1,5}{38}$	$\frac{2,5}{123}$	$\frac{3,1}{30}$	$\frac{0,7}{46}$	—	$\frac{5,0}{-}$

* В числителе приведены средние содержания элементов в почве; в знаменателе — число проб.

Продолжение табл. 90

Элемент	Почвы тундры и лесостепей Кольского полуострова	Подзолистые почвы тайги	Серые лесные почвы европейской части СССР	Черноземные почвы степей	Капитановые почвы сухих степей	Сероземные почвы полупустыни	Солончаки и солонцы	Среднее содержание по А. П. Виноградову [46]
Рубидий	$\frac{110,0}{15}$	$\frac{98,0}{125}$	$\frac{98,0}{132}$	$\frac{94,0}{1026}$	$\frac{89,0}{68}$	$\frac{87,0}{46}$	$\frac{92,0}{40}$	$\frac{100,0}{-}$
Стронций	$\frac{1475,0}{66}$	$\frac{238,0}{415}$	$\frac{258,0}{132}$	$\frac{260,4}{1026}$	$\frac{287,0}{68}$	$\frac{305,0}{46}$	$\frac{335,0}{50}$	$\frac{300,0}{-}$
Цирконий	$\frac{80,0}{15}$	$\frac{150,0}{503}$	$\frac{442,0}{132}$	$\frac{299,0}{123}$	$\frac{420,0}{30}$	$\frac{112,0}{46}$	—	$\frac{300,0}{-}$
Молибден	$\frac{3,6}{126}$	$\frac{1,7}{520}$	$\frac{3,2}{132}$	$\frac{4,2}{1026}$	$\frac{3,2}{68}$	$\frac{3,0}{46}$	$\frac{2,4}{120}$	$\frac{2,0}{-}$
Серебро	$\frac{4,0}{126}$	$\frac{0,1}{86}$	$\frac{0,3}{38}$	$\frac{0,5}{123}$	$\frac{0,4}{3,0}$	—	—	0, n
Кадмий	$\frac{0,5}{12}$	$\frac{0,7}{56}$	$\frac{0,7}{38}$	$\frac{0,5}{123}$	$\frac{0,4}{30}$	—	—	(0,5)
Олово	$\frac{1,3}{15}$	$\frac{2,9}{113}$	$\frac{2,8}{132}$	$\frac{3,2}{123}$	$\frac{3,3}{30}$	$\frac{4,0}{46}$	—	(10,0)
Иод	$\frac{13}{25}$	$\frac{5,8}{38}$	$\frac{3,2}{38}$	$\frac{4,0}{123}$	$\frac{4,2}{30}$	$\frac{1,8}{46}$	—	$\frac{5,0}{-}$
Свинец	$\frac{13,3}{126}$	$\frac{11,5}{446}$	$\frac{12,5}{132}$	$\frac{13,2}{1026}$	$\frac{10,0}{68}$	$\frac{6,3}{46}$	$\frac{7,2}{350}$	$\frac{10,0}{-}$

химическим составом почвообразующих пород, с другой — энергичным перераспределением элементов под влиянием факторов почвообразования и главным образом жизнедеятельности растений и животных.

В процессе геологического круговорота в миграцию вовлекаются химические элементы почвы. Миграционная способность элементов различна (табл. 88).

Закономерности миграции химических элементов в зоне гипергенеза, приведенные в работах А. И. Перельмана [222, 223], позволили определить интенсивность миграции более широкого круга элементов с учетом окислительно-восстановительных условий среды (табл. 89).

Наиболее энергично выносятся из почвы элементы, обладающие большой миграционной способностью, — хлор, бром, иод, сера, кальций, магний, натрий.

Влияние биологического круговорота определяется степенью биологического поглощения, т. е. величиной отношения содержания химического элемента в золе растений к содержанию этого же элемента в почве или литосфере. Если степень биологического поглощения того или иного элемента высокая, то это свидетельствует о существенном влиянии растений на перераспре-

Таблица 91

Среднее содержание микроэлементов в некоторых
почвообразующих породах, млн⁻¹ [147]

Порода	Mn	Co	Cu	Zn	Mo	J
Морские глины	До 8000	До 38	До 130	230	0,7—9,0	До 200
Лёсс и лёссовидные суглинки	500	15	25	50	3,3	0,7—1,1
Озерно-ледниковые тяжелые суглинки и глины	800	10	25	—	—	1,0
Покровные суглинки	600	10	23	18	3,15	0,9—1,0
Суглинистая морена	600	9	20	22	2,9	0,9
Супесчаная и песчаная морена	350	6	12	20	0,8	0,1
Пески флювиогляциальные, озерные, древнеаллювиальные	200	2	5	10	0,8	0,1

деление этого элемента; при незначительной величине степени биологического поглощения элемента, несмотря на высокое абсолютное его содержание в растениях, растительность слабо влияет на перераспределение элемента.

В результате влияния этих двух геохимических круговоротов веществ формируется химический состав почв (табл. 90), который заметно отличается от химического состава почвообразующих пород.

Приведенные данные дают лишь общее представление о химическом составе почв и могут варьировать в широких пределах в зависимости от ряда причин.

Основным источником поступления химических элементов в почву являются почвообразующие породы. Последние характеризуются широким размахом колебания содержания химических элементов (табл. 91, 92, см. также табл. 5—8 и 11).

Влияние почвообразующих пород на распределение химических элементов в почвах иллюстрируют табл. 92, 93.

Наиболее высокие содержания главных химических компонентов отмечаются в почвах, образовавшихся на породах, обогащенных этими компонентами (см. табл. 92). Например, почвы Белорусского полесья обогащены кремнеземом и обеднены глиноземом, железом, магнием, кальцием (за исключением торфяно-болотистых почв), калием, натрием, серой (за исключением болотных почв).

По данным К. И. Лукашева и Н. Н. Петуховой [179], в почвах этой ландшафтно-геохимической зоны большинство микроэлементов также содержатся в незначительных количествах, ниже их средних содержаний в почвах. Растениям Белорусского полесья не хватает азота, фосфора, калия, магния, фтора, никеля, а в ряде районов — меди, бора и молибдена.

Из данных табл. 93 видно, что валовые содержания меди, цинка, марганца, молибдена и бора в почвах Карелии в основном довольно тесно связаны с содержанием их в почвообразующих породах, на которых образовались соответствующие почвы. В целом почвы Карелии характеризуются низкими

Таблица 92

Распределение содержаний основных химических компонентов
в разных генетических типах отложений и почв Белорусского Полесья
(по К. И. Лукашеву, 1966 г.)

	Генетические типы	Среднее арифметическое содержание, %								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
		Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	S	Na	K
Отложения	Моренные	82,94	6,64	2,14	0,25	1,98	1,05	0,07	0,62	1,87
		38,73	3,51	1,50	0,15	1,42	0,63	0,03	0,46	1,55
	Аллювиальные	88,12	3,60	1,54	0,16	0,95	0,50	0,12	0,34	0,76
		41,15	1,90	1,08	0,10	0,68	0,30	0,05	0,25	0,63
	Флювиогляциальные	87,21	4,53	1,45	0,13	1,36	0,51	0,14	0,33	0,83
		40,73	2,40	1,01	0,08	0,37	0,31	0,06	0,24	0,69
	Эоловые	96,07	1,39	0,56	0,05	0,24	0,09	0,05	0,25	0,63
		44,86	0,74	0,39	0,03	0,17	0,05	0,02	0,18	0,52
	Озерно-болотные	83,28	4,51	4,95	0,13	3,76	0,86	0,32	0,37	0,74
		38,89	2,38	3,46	0,08	2,70	0,52	0,37	0,27	0,61
Почвы	Дерново-подзолистые на моренном суглинке	86,2	5,25	1,64	—	0,47	0,53	0,12	0,58	1,17
		40,26	2,78	1,15	—	0,34	0,32	0,05	0,43	0,97
	Дерново-подзолистые на песках	93,7	2,45	0,68	—	0,25	0,16	0,06	0,29	0,61
		43,76	1,30	0,48	—	0,18	0,10	0,02	0,22	0,51
	Слаборазвитые дерново- подзолистые на эоло- вых песках	94,5	3,62	0,57	—	0,17	0,05	0,09	0,25	0,82
		44,13	1,91	0,40	—	0,12	0,03	0,04	0,18	0,68
	Перегнойно-глеевые	—	3,10	—	—	0,66	0,37	0,19	0,41	0,72
		—	1,64	—	—	0,47	0,22	0,08	0,30	0,60
	Торфяно-болотные	87,9	1,36	1,43	—	26,57	0,18	1,07	0,18	0,27
		41,05	0,72	1,00	—	19,00	0,11	0,43	0,13	0,22
Аллювиально-луговые	91,2	2,80	1,1	—	0,36	0,18	0,11	0,45	0,85	
	42,59	1,48	0,77	—	0,28	0,11	0,04	0,33	0,70	

содержаниями меди, цинка, марганца, кобальта и молибдена по сравнению с средним химическим составом почв (см. табл. 90).

Определенное влияние на химический состав почвы оказывают грунтовые воды. По данным В. А. Ковды [147], благодаря почвенно-грунтовым водам возможно обогащение почвы бором, иодом, железом, кобальтом, никелем, цинком, ванадием, стронцием, барием, медью, литием, цезием, рубидием.

В условиях гумидных ландшафтов (лесная зона), где широко распространены кислые почвы с недостатком кальция, нередки случаи выхода грунтовых вод, обогащенных бикарбонатом кальция за счет близко залегающих

Таблица 93

Содержание некоторых микроэлементов в почвообразующих породах
и почвах Карелии, млн⁻¹

	Порода и почва	Cu	Zn	Mn	Co	Mo	B
Почвообразующая порода	Песок	7,65	12,85	353,04	3,34	0,81	8,31
	Морена:						
	песчаная	7,42	8,24	362,31	3,54	0,87	6,02
	супесчаная	17,81	24,82	528,00	5,66	1,09	14,87
	суглинистая	14,67	18,57	650,33	6,73	1,10	7,63
	тяжелосуглинистая	31,57	19,89	1475,50	10,69	1,16	17,30
	Глина и суглинок озерно-ледниковые	21,54	7,82	1020,30	8,52	1,44	4,97
Шунгит	33,72	47,57	1450,80	15,46	4,17	12,34	
Почва	Подзолы железисто-аллювиальные на песчаной и супесчаной морене	1,0—6,0	2,1—24,4	200,0—550,0	5,0	0,4—0,8	12,0—18,0
	Подзолистые и дерново-подзолистые на суглинистой морене		3,2—16,9	550,0—1250,0	5,0—10,0	0,81—2	18,0—24,0
	Подзолистые и дерново-подзолистые на тяжело-суглинистой морене	18,0—24,0	6,6—31,6	550,0—1250,0	5,0—10,0	1,2—1,6	24,0—40,0
	Подзолистые и дерново-подзолистые на озерно-ледниковых глинах и суглинках	12,0—18,0	3,7—31,2	550,0—1250,0	5,0—10,0	1,2—2,0	12,0—18,0
	Дерновые и дерново-подзолистые на шунгитовых сланцах	>30,0	30,0—60,0	550,0—1250,0	10,0—15,0	<2,0	40,0—50,0

известняков. В результате происходит нейтрализация почвенного раствора и осаждение водноподвижных соединений из грунтовых вод; в поглощающем комплексе почв ионы водорода замещаются ионами кальция с возможным выпадением карбоната кальция. В итоге на фоне кислых бедных подзолистых почв формируются особые темноцветные почвы грунтового увлажнения.

Под влиянием грунтовых вод в условиях аридного климата происходит засоление почв, т. е. обогащение их легкорастворимыми соединениями.

На химический состав почв, как уже отмечалось, оказывают влияние метеоритная и космическая пыль, вулканические газы, а также минерализованные брызги, выдуваемые с поверхности морей и океанов.

Под действием метеоритной и космической пыли происходит обогащение почв многими химическими элементами; с вулканическими газами поступают в основном легколетучие соединения (HF, HCl, HBr, HI, B(OH)₃), выделяющиеся при дегазации вещества верхней мантии; с морскими и океаническими брызгами — хлор, бром, фтор, иод, рубидий, цезий [147].

Таблица 94

Содержание основных химических элементов в различных механических фракциях почв, % [1]

Фракции	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	P
Песчаные частицы (1,0—0,2 мм)	43,4	0,8	0,8	0,3	0,3	0,7	0,02
Пылеватые частицы (0,2—0,04 мм)	43,8	1,1	0,8	0,4	0,1	1,2	0,04
Пылеватые частицы (0,04—0,01 мм)	41,6	2,7	1,0	0,6	0,2	1,9	0,09
Мелкопылеватые частицы (0,01—0,002 мм)	34,6	7,0	3,6	1,1	0,2	3,5	0,04
Глинистые частицы (менее 0,002 мм)	24,8	11,0	9,2	1,1	0,6	4,1	0,18

Таблица 95

Среднее содержание микроэлементов в общей массе и в тонкодисперсной части четвертичных отложений, млн⁻¹ [94]

Район	Cu	Zn	Ni	Ga
Среднее течение р. Оки: общая масса	4,4	5,0	2,6	6,4
	7,0	8,0		
Северный Кавказ: общая масса	6,8	8,4	2,1	4,3
	10,7	15,0		

Химические элементы в почве адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, входят в кристаллическую решетку глинистых минералов, в результате изоморфного замещения дают собственные коллоидные минералы, находятся в растворенном состоянии в почвенной влаге и в газообразном состоянии в почвенном воздухе, входят в состав органических остатков в виде элементо-органических соединений, а также являются составной частью обитающих в почве микроорганизмов.

Путем закрепления в решетке происходит ионообменное поглощение большинства главных микроэлементов (до 20—40% массы минералов). Так, в составе нонтронита содержится около 20—30% железа; соконита — 20—30% цинка, непунита — 30—40% никеля. В монтмориллоните алюминий может замещаться Fe²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Zr²⁺, Cu²⁺, Co²⁺; в вермикулите — Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, V³⁺. Глинистые минералы поглощают молибдат-ион в основном за счет свободных положительных валентностей в ионогенном слое кристаллической решетки [147].

Высокой сорбционной способностью, как уже отмечалось выше, характеризуется тонкодисперсная часть почвы. Большинство химических элементов

Таблица 96

Микроэлементы в новообразованиях, млн⁻¹ [95]

Элементы	Новообразования				
	железистые	марганцевые	карбонатные	гипсовые	хлорсульфатные
Избирательно концентрирующиеся	Ti (51 600) Mn (10 000) V (250) Cu (150) Pb, Cr (до 200) Mo (до 100)	Ba (до 10 000) Pb (до 400) Ni (до 500) Co и Mo (до 100)	Sr (до 2700) Ba (до 500)	Sr (до 6000)	Sr (до 3000)
Ведущие элементы-примеси	Ti, Mn, V, Cu, Pb, Ni, Co, Zr, Sc	Ti, V, Cu, Pb, Ni, Co	Ti, Mn, V, Cu, Zr, Sr	Ti, Mn, V, Cu, Ba	Ti, Mn, V

в наибольшем количестве накапливаются в илистой или мелкопылеватой фракции почвы (табл. 94 и 95).

Как видно из табл. 94, только кремний в наибольшем количестве отмечается в крупных частицах (> 0,01 мм).

Во многих почвах, по данным Н. Г. Зырина [124], в илистой фракции заключено около 60—80% общего количества микроэлементов почвы.

В ряде случаев отмечается накопление микроэлементов в почвенных новообразованиях, что, по мнению В. А. Ковды [147], вероятно, связано с их коллоидной природой. Новообразования представляют собой хорошо оформленные, четко обособленные от почвенной массы скопления минералов, возникших в процессе гипергенеза и почвообразования. Они могут быть представлены нитратами, сульфидами, карбонатами, сульфатами, фосфатами, галоидными соединениями, окислами, силикатами.

Морфологически новообразования очень разнообразны. Это могут быть пленки, корочки, изолированные кристаллы и их сростки, друзы, конкреции разнообразных форм и размеров, пропластки и целые плиты. Например, железистые образования (гидроокислы железа) в глинистых почвах имеют вид мелких конкреций (ортштейнов), а в песчаных — это пропластки различной мощности (ортзанды). Марганцевые образования (гидроокислы марганца) имеют вид черных пятен и мелких дробовидных конкреций. Образования закиси железа — плотные скопления вивианита белого цвета, переходящего при соприкосновении с кислородом в синий. Карбонатные новообразования часто напоминают плесень или грибной мицелий (псевдомицелий), а в ряде случаев образуют рыхлые скопления и пятна (белоглазка) или твердые стяжения — дутики, журавчики.

В железистых образованиях отмечается аккумуляция марганца; барий накапливается в марганцевых и карбонатных новообразованиях; никель

Таблица 97

Сопоставления содержания некоторых микроэлементов в почвообразующих породах и золе почвенных животных [94]

Элемент	Среднее содержание, млн ⁻¹		Элемент	Среднее содержание, млн ⁻¹	
	в покровных суглинках	в золе почвенных животных		в покровных суглинках	в золе почвенных животных
Ti	2970	1270	Ag	Не обн.	7,0
Mg	910	960	Ba	390	300
V	93	84	Sr	200	300
Cu	45	59	Ga	51	34
Zn	50	343	Zr	179	120
Pb	90	83	Yb	30	10
Ni	15	25	Cr	50	20
Co	12	19	Sn	5,0	7,0
Mo	5,0	9,0			

и свинец — в марганцевых, стронций — в гипсовых, хлор — в сульфатных и карбонатных (табл. 96).

Накопление химических элементов в почве зависит также и от содержания в ней органического вещества — гумуса, образующегося только в процессе почвообразования путем сложного превращения растительных остатков под влиянием микроорганизмов и животных, обитающих в почве.

В состав гумуса входят сложные молекулярные соединения: фульвокислоты, гуминовые кислоты, гумин.

Фульвокислоты образуют комплексные элементорганические соединения с трехвалентными металлами. В процессе почвообразования происходит интенсивное воздействие фульвокислот на многие минералы, приводящее к их разрушению. Высвободившиеся при этом катионы образуют с фульвокислотами комплексные соединения — фульваты, большая часть которых хорошо растворяется в воде или слабых растворах кислот и легко вымывается почвенными водами.

Гуминовые кислоты нерастворимы в воде, но растворяются в щелочах. Известны гуматы меди, железа, никеля и других элементов. Гумин не растворяется ни в одном растворителе.

В гумусовом веществе почвы помимо основных компонентов (углерода, водорода, кислорода, азота) содержатся также значительные количества серы, фосфора, калия, кальция, галоидов и ряда микроэлементов.

Одной из форм накопления химических элементов в почве является поглощение их микроорганизмами и животными, населяющими почву.

В табл. 97 в качестве примера аккумуляции химических элементов почвенной фауной приводятся данные по содержанию некоторых микроэлементов в покровных суглинках и золе почвенных животных (главным образом червей из дерново-подзолистых почв Калужской обл.). Из приведенных данных видно, что в золе этих животных отчетливо аккумулируются цинк, серебро, молибден и менее отчетливо стронций, медь, никель, кобальт, олово.

Таблица 98

Содержание некоторых микроэлементов в дерново-подзолистых почвах различных ландшафтов, млн⁻¹ [38]

Ландшафт	Почва	Ti	Mn	V	Cr	Co
Зандровый	Песчаная и супесчаная	2950	531	31	33	10
Конечноморенные гряды и моренные равнины	Легкосуглинистая	7150	584	61	72	10

Таблица 99

Распределение бора в ландшафтах южной тайги Восточного Забайкалья, млн⁻¹ [251]

Элементы ландшафта	Кислые ландшафты						Кальциевые ландшафты на известняках и доломитах		
	на гранодиоритах			на кварцевых песчаниках			<i>n_i</i>	\bar{x}	V, %
	<i>n_i</i>	\bar{x}	V, %	<i>n_i</i>	\bar{x}	V, %			
Порода	41	50 ± 10	85	9	40	—	33	10	—
Почва:									
горизонт A ₀ (0—10 см)	186	59	37	21	70 ± 10,0	19	29	110 ± 20	52
горизонт A ₁ (10—20 см)	241	45	60	22	70 ± 10	26	34	90 ± 14	44
горизонт BC (20—80 см)	224	44	38	22	60 ± 10	31	36	110 ± 16	44

Примечание. В поверхностных водах содержание бора везде < 0,01 мг/л.

На накопление химических элементов в почве оказывает влияние также концентрация водородных ионов в почвенном растворе (см. гл. I).

Изменение pH почвенных растворов незамедлительно сказывается на поведении химических элементов в почве. Так, повышение щелочности почв резко снижает подвижность марганца, никеля, кобальта и делает их недоступными для усвоения растениями, подвижность же MoO_4^{2-} и NO_4^{2-} в этих же условиях увеличивается.

Таблица 100

Участие микроэлементов в важнейших почвенных процессах [147]

Процесс	Почвенное образование	Микроэлементы *
Малый биологический круговорот	Растительный опад свежий и разной степени минерализации (лесная подстилка и степной войлок)	(+): Mo, Zn, Cu, Co, B; (-): Y, Br, Se, Ni, U, Ba, Mn, Sr, V
Синтез гумуса	Гумусовая оболочка	(+): B, I, Mn, Co, Cu; (-): Mo, Zn, Ni, Pb, Br, F
Глинообразование и синтез коллоидов	Почвенный поглощающий комплекс	(+): Mn, Fe, Cu, Co, V; (-): Cr, Ni, Mo, Li, Rb, Ba, Sr, Pb, Zn
	Сорбция коллоидов	(+): Cu, Ni, Pb, Co, Zn; (-): Mn, V, Cr, J, Br, B, Mo
Оподзоливание	—	(-): практически все микроэлементы, возможен (+): Ti, Zr
Осолодение	—	(+): Cu, Ni, Co, V, Cr, Zn, Mo, B
Иллювирирование	—	(+): Sr, Ba, B, частично Cu, Mn
Оглеение	Глеевый горизонт	(±): Mn, Co, Cu
Гидрогенная аккумуляция	Северные луговые почвы	(±): Mn, Cu, Ni, V, Co, B
	Южные луговые почвы	(+): Ba, Sr, B
	Тропические латериты	(±): Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu

* Знак (+) означает накопление элемента; знак (-) — его вынос.

В. Д. Василевская и А. Н. Тюрюканов [38] приводят данные о влиянии местных ландшафтных условий на содержание микроэлементов в дерново-подзолистых почвах (табл. 98).

Ю. Е. Саеом и др. [251] установлены основные закономерности распределения бора в таежных ландшафтах Забайкалья.

Как видно из табл. 99, при переходе от ландшафтов с кислым классом водной миграции к ландшафтам с кальциевым классом отмечается увеличение содержания бора в почве в 1,5—2,5 раза. При этом концентрация бора в горных породах кальциевых ландшафтов (известняки, доломиты) в 2—3 раза ниже, чем в породах кислых ландшафтов (граниты, эффузивы, песчаники).

Химические элементы, в том числе и микроэлементы, принимают активное участие в важнейших почвенных процессах (табл. 100).

РАСТЕНИЯ

Живые организмы, как уже отмечалось выше, являются, по определению В. И. Вернадского [40], наиболее могущественной силой геохимических процессов, протекающих на земной поверхности. Особенно большую роль играют растения и микроорганизмы.

Растения, участвуя в геохимических процессах, поглощают питательные вещества из почвы. Химический состав растений в значительной степени определяется химическим составом почв, однако не повторяет его. Благодаря сложившемуся типу обмена веществ растения избирательно поглощают преимущественно необходимые им элементы в количествах, соответствующих их физиологическим и биохимическим потребностям. Возможны случаи вынужденного поступления вредных для жизнедеятельности растений элементов или необходимых им элементов, но в количествах, токсичных для их развития, вследствие чего возникают своеобразные патологические формы, нарушается цикл развития растения, а в ряде случаев наблюдается и его гибель.

В состав растительных организмов входят почти все элементы периодической системы Д. И. Менделеева, причем 99,76% массы живого вещества приходится на кислород, углерод, водород, азот, кальций, фосфор, калий, серу и магний и только 0,24% падает на долю остальных элементов.

Кислород, водород и углерод растения усваивают из почвы и атмосферы, значительную часть азота получают из атмосферы благодаря деятельности азотфиксирующих бактерий; остальные элементы в основном поступают из почвы.

Средний химический состав растений приводится в табл. 101.

А. И. Перельман [223] все элементы по степени накопления их растениями разбивает на пять рядов (табл. 102). Критерием выделения этих рядов служит величина коэффициента биологического поглощения A_x , представляющая собой отношение содержания того или иного элемента в золе растений к содержанию этого элемента в почве или породе.

Средний химический состав растений дает лишь общее представление о содержании химических элементов в растениях.

Таблица 101

Средний элементарный состав золы наземных растений

Группа по химическим свойствам	Элемент	Содержание в золе наземных растений, %		
		по Д. П. Малюге [187]	по А. И. Перельману [224]	по П. Л. Кэннон [305]
Сильные катионы	Cs	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	—
	Rb	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$
	K	3,0	$10n$ ($n < 3$)	—
	Na	2,0	n	—
	Li	$1 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$	—
	Ag	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$< 1 \cdot 10^{-4}$
	Au	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$7 \cdot 10^{-7}$
	Ba	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$	—
	Sr	$3 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$	—
	Ca	3,0	$10n$ ($n < 2$)	—
	Cd	$1 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-4}$	—
	Pb	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$
	Слабые катионы	Cu	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Mg		7,0	n ($n < 5$)	—
Zn		$9 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Fe		1,0	n (< 2) - $n \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-1}$
Sb		—	—	($n \cdot 10^{-6}$)
La		—	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Y		—	$n \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	—
Sc		—	$n \cdot 10^{-6}$	—
Mn		$7,5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$
Co		$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$
Ni		$5 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
Hg		$1 \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-6}$
Be		$2 \cdot 10^{-4}$	—	$2 \cdot 10^{-4}$
As		$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Al		1,4	$n \cdot 10^{-2}$	—
Ti		$1 \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-2}$	—
Zr		—	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$	—
Ga		—	—	$n \cdot 10^{-4}$
V		$6,1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
U		$5 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Cr		$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$
Si		15,0	n	—
P		7,0	n ($n < 5$)	—
S		5,0	n ($n < 5$)	—
Cl		$n \cdot 10^{-2}$	n ($n < 5$)	—
B		$4 \cdot 10^{-2}$	n ($n < 5$)	—
Br		$1,5 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$
F		$1 \cdot 10^{-3}$	—	—
I		$5 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	—
Mo		$2 \cdot 10^{-3}$	—	—
Ge	—	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	
Se	—	$n \cdot 10^{-3}$	—	
		$n \cdot 10^{-5}$	—	

Таблица 102

Коэффициенты биологического поглощения [223]

Элемент	A_x	Ряды биологического поглощения
P S Cl I	$n \cdot 10 - n \cdot 100$	Энергично накапливаемые элементы
K Ca Mg Na Sr B Zn Ag	$n - n \cdot 10$	Сильно накапливаемые
Mn Ba Cu Ni Co Mo As Cd Be Hg Se Ra	$0, n - n$	Группа слабого накопления и среднего захвата
Fe Si F Rb V Li Y Cs	$0, n$	Слабого захвата
Ti Cr Pb Al U Zr	$0, n - 0, 0 n$	Слабого и очень слабого захвата

В зависимости от целого ряда причин в растениях отмечаются значительные отклонения в содержании тех или иных элементов. Величина коэффициента биологического поглощения также может изменяться в широких пределах.

Накопление химических элементов различными видами растений. Различные виды растений в одних и тех же ландшафтно-геохимических условиях накапливают разные количества одного и того же элемента. А. П. Виноградов [47] считает элементарный химический состав растений важным систематическим признаком. Растения отличаются друг от друга не только анатомическим строением и физиологическими особенностями, но и химическим составом. Так, содержание углерода в растениях колеблется от 2,5 (в ряске малой) до 21,8% (в лишайнике кладония). Разница в содержании других химических элементов в различных видах растений может быть довольно значительной (табл. 103, 104, 105).

Известно, что одни растения содержат много кремнезема, другие — кальция и магния, третьи — калия и т. д. Энергично накапливают кальций и магний бобовые травы; кремнезем — злаки, осоки, хвощи; калий — гречиха, картофель, свекла, кукуруза; натрий и хлор — солянки; медь — растения семейства гвоздичных; литий — представители семейства лютиковых и пасленовых; кобальт — перцы.

В связи с различным накоплением элементов разными видами растений изменяется и величина коэффициента биологического накопления. Так, для рода василистник, все виды которого энергично поглощают литий, коэффициент биологического поглощения более 10. В данном случае литий может быть отнесен к сильно накапливаемым

Таблица 103

Среднее содержание элементов в различных растениях
Ставропольского края, млн⁻¹ [248]

Опробованный материал	Co	Cu	Mo	Mn
Люцерна (сено)	0,360	1,30	0,240	60,0
Экспарцет (сено)	0,537	3,44	0,399	—
Клевер красный (сено)	0,200	8,10	1,379	—
Вико-овсяная смесь (сено)	0,130	12,70	0,396	—
Суданка (сено)	0,140	2,60	0,343	—
Костер кровельный (зеленая масса)	0,840	2,60	0,640	—
Тимофеевка стерная (зеленая масса)	0,440	3,55	0,229	—
Озимая пшеница (зеленая масса)	0,680	5,0	0,390	134,7
Озимый ячмень (зеленая масса)	0,600	3,65	0,225	102,7
Озимая рожь (зеленая масса)	0,670	7,74	0,314	—
Овес (зеленая масса)	0,440	9,75	—	14,5
Вика озимая (зерно)	0,250	9,00	1,380	—
Соя (зерно)	0,220	21,50	1,18	—
Донник белый (семена)	0,210	27,00	1,300	—
Чина степная (зерно)	0,220	6,16	0,979	—
Кукуруза (зерно)	0,320	2,56	0,446	49,0
Овес (зерно)	0,190	1,50	0,264	—

Таблица 104

Коэффициент относительной поглощающей способности различных видов
растений на площади развития диабазов (Мурманская обл.)

Элемент	Виды растений						
	Береза		Черника	Вороника	Злаковые травы	Сосна	Багуль- ник
	кузьмичева	карликовая					
Ni	1,0	1,8	12,0	13,0	1,0	1,1	1,4
Co	1,0	1,2	0,9	3,0	6,8	0,7	0,9
Cu	1,0	1,4	1,0	2,1	0,9	1,1	1,1
Pb	1,0	2,3	1,8	3,0	3,4	1,1	1,7
Zn	1,0	1,2	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3

элементам, в то время как для большинства растений это элемент слабого захвата.

Высоким коэффициентом биологического поглощения цинка в условиях тундры Кольского полуострова характеризуются береза карликовая и лишайники, никеля и меди — вороника и лишайники; свинца — лишайники. По степени накопления этих элементов вышеуказанными растениями их можно отнести к энергично накапливаемым элементам. В то же время для большинства

растений цинк является сильно накапливаемым элементом; медь и никель относятся к элементам слабого накопления и среднего захвата, свинец является элементом слабого и очень слабого захвата.

Известны растения, которые выделяются очень интенсивным поглощением и накоплением того или иного элемента по сравнению с большинством других видов растений, произрастающих в тех же ландшафтно-геохимических условиях (табл. 106).

Содержание элементов в различных органах растений. В различных органах растений накапливаются разные количества тех или иных элементов, что связано с их ролью в биохимических и физиологических процессах, протекающих в растительном организме.

Известно, что многие микроэлементы активно участвуют в физиологических процессах. Так, медь входит в состав ферментов, ускоряющих окислительные процессы в организме; молибден играет большую роль в усвоении растениями нитритного азота; литий стимулирует процессы дыхания, повышает гидрофильность коллоидов плазмы; цинк активно участвует в азотном обмене и гидролизе крахмала, а также связан с ростовым веществом; кобальт повышает интенсивность процессов дыхания и фотосинтеза; медь и никель участвуют в воспроизводительной функции растений.

Микроэлементы входят в состав витаминов, гармонов, хлорофилла, белков, углеводов, жиров и других биологически важных соединений.

Определенный орган растений характеризуется накоплением тех элементов, которые активно участвуют в процессах, протекающих в данном органе, или входят в состав органо-минеральных соединений, свойственных этому органу. Распределение химических элементов в растениях приводится в табл. 107. Из приведенной таблицы видно, что большинство элементов накапливается в наземных частях растений (в листьях и стеблях, или только в листьях, или только в стеблях) любых почвенно-климатических зон. Сюда относятся марганец, молибден, стронций, лантан, иттрий, иттербий, медь, титан, галлий, бор, никель и в несколько меньшей степени железо, алюминий, цирконий, кобальт. В корнях растений накапливаются серебро, свинец, галлий, олово, барий, вольфрам, а также хром, ванадий, уран. Равномерно распределяются по растению: в условиях таежной зоны — цинк; альпийских и субальпийских лугов — ниобий, скандий, олово, цинк; равнинных сухостепных и полупустынных районов — калий, кремний, галлий, хром.

В растениях, имеющих клубни на корневой системе, максимальные содержания молибдена, никеля и ванадия обнаружены в клубнях, во много раз превышающие их содержания в почве [77].

М. Я. Школьник [290] отмечает, что при высоких концентрациях бора в почве растения накапливают магний и медь в листьях, а при низких его концентрациях — в стеблях.

Разница в содержании одного и того же элемента в различных органах может достигать 5—10 раз и более.

Содержание химических элементов в растениях на разных стадиях развития. Важнейшими процессами жизнедеятельности растений являются синтез органического вещества и дыхание, которые в разные периоды развития растений

Содержание элементов в золе травянистой растительности

Вид растения	Mn	Ni	Co	Ti	V	Cr
Польнь:						
горькая	1 950	26	5	1330	31	38
равнинная	5 300	26	—	700	23	60
маршала	2 300	33	—	1160	23	50
ползучая	6 300	23	—	1430	30	30
Тысячелистник	7 500	52	36	540	65	50
Живучка жевевская	1 000	55	20	1000	20	20
Пупавка полевая	1 000	15	—	75	10	65
Икотник серый	600	—	—	800	10	30
Дереза	6 700	83	38	1860	83	50
Пастушья сумка обыкновенная	1 000	5	—	600	10	30
Чернокорень лекарственный	3 000	10	—	1000	10	5
Молочай	3 000	45	20	1630	25	30
Сивяк обыкновенный	3 000	25	—	600	5	—
Вероника	1 000	10	—	1000	30	30
Шалфей:						
луговой	1 000	10	—	2000	30	30
поникающий	2 830	18	10	2800	33	48
Лапчатка	4 000	30	—	1500	20	30
Горчица полевая	1 500	10	—	1000	5	30
Люцерна	6 000	10	—	800	10	20
Чернушка	1 000	—	—	600	10	30
Мать-мачеха	800	10	—	1000	10	20
Чабрец	800	15	—	3000	40	30
Пижма обыкновенная	10 000	30	—	550	10	25

протекают с неодинаковой интенсивностью. Существует тесная взаимосвязь между внутренними процессами обмена веществ растений и внешними условиями питания. Внутреннее состояние растения, направление и интенсивность процессов обмена веществ в нем в значительной степени определяют его отношение к условиям внешней среды [241].

Наиболее энергичное поглощение минерального питания наблюдается в молодых растущих частях растений, что связано с интенсивностью синтеза белковых веществ. При старении организма интенсивность биологического синтеза замедляется и заменяется процессами распада, в связи с чем падает способность к поглощению элементов из окружающей среды.

Характер поступления и накопления минеральных веществ растениями зависит от типа растительности и продолжительности их жизни.

Однолетние растения характеризуются максимумом поступления элементов минерального питания в периоды до цветения или во время цветения; многолетние растения в ранние стадии вегетативного развития поглощают и накапливают небольшое число элементов (медь, молибден, калий, кальций и др.). Наиболее интенсивное поглощение более широкого круга элементов

Таблица 105

сти степного ландшафта Украинского щита, млн⁻¹ [198]

Zr	Cu	Pb	Ag	Zn	Sn	Ga	Mo	La	Y	Sr	Ba
360	150	—	10	—	30	10	15	84	42	1200	400
80	360	50	10	—	30	10	10	75	10	1930	—
130	60	—	—	—	15	—	10	86	13	1000	—
150	80	—	—	—	—	—	30	60	350	2000	300
100	400	75	10	100	—	10	—	50	50	2800	500
100	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
75	80	—	—	—	20	—	10	100	10	800	—
100	30	—	10	—	10	—	10	—	—	1000	—
370	500	230	—	300	5	10	20	50	30	5000	500
60	30	—	—	—	—	—	10	80	—	1000	—
60	60	—	—	—	—	—	10	60	20	2000	1000
230	540	—	—	—	—	—	16	66	37	3000	350
20	40	20	—	—	20	—	5	100	—	1000	1500
300	80	—	—	—	—	—	100	80	25	2000	300
600	100	—	—	—	—	—	5	130	30	1000	500
400	220	40	20	80	5	30	10	78	30	1600	500
200	70	10	—	—	20	—	10	80	20	1000	100
30	20	—	—	10	—	—	10	100	5	1500	300
300	30	—	—	—	—	—	10	—	10	1000	300
300	30	—	—	—	—	—	20	—	—	1000	300
300	100	—	—	—	—	—	5	—	5	1000	—
550	100	—	—	—	15	—	10	100	30	1000	150
20	500	50	5	100	—	5	—	25	25	2220	—

у многолетних растений отмечается в стадии массового цветения, отцветания и начала плодоношения, а также осенью в период листопада (табл. 108).

Поглощение элементов растениями в различные периоды их жизни зависит также от вида растений. Например, в условиях лесостепной и степной зон Сибири в районе месторождений редкометальных пегматитов для большинства многолетних трав характерно накопление бериллия в фазу цветения; стеллера карликовая поглощает этот элемент во время вегетационного периода; горлицев амурский накапливает бериллий в наибольшем количестве в период плодоношения.

В целом наибольшие колебания в поглощении микроэлементов растительностью в различные периоды ее развития особенно характерны для молодых, растущих органов (листья, цветы).

Влияние климатических факторов на накопление химических элементов растениями. На усвоение и поглощение химических элементов растениями оказывают влияние интенсивность солнечного освещения, количество выпадающих осадков, колебания температур.

Растения-концентраты микроэлементов

Т а б л и ц а 106

Элемент	Растение	Содержание, млн ⁻¹		Литературный источник
		на золу	на живую массу	
Zn	Ярутка (корень)	130 000	1000	} [49] Данные автора
	Фиалка	130 000	500	
	Армерия	—	700	
	»	—	300	
	Хлопушка	—	300	
	Подорожник	—	200	
	Береза карликовая	10 000	—	
Pb	«Свинцовая трава»	20 000—30 000	—	[48]
	Вороника	380	—	} Данные автора
	Черника	230	—	
	Береза карликовая	300	—	
	Клевер	1 000	—	[50]
	Астрагал	1 000	—	[187]
Ni	Бурачок	180	—	} [229]
	»	10 000	—	
	Грудница	600	—	
	Бурачок	10 000	—	} [187]
	Ольха (листья)	200	—	
	Вороника	6 500	—	
	Черника	6 000	—	
Co	Вороника	160	—	Данные автора
	Осина	80	—	
Li	Василистник	160	—	То же
	Брусника	77	—	
Rb	Рододендрон	200	—	» »
Be	Патриния	20,0	—	» »
	Стеллера	10,0	—	
	Остролодочник	10,0	—	
Zr	То же	100,0	—	» »
Ag	Некоторые грибы	—	500	[49]
Mn	Наперстянка	9%	—	[267]
	Пихта	До 40%	—	
Si	Камыш	—	5 000	[49]
	Осока	—	3 000	
	Ячмень	—	4 000	
	Пшеница	—	5 000	
	Хвощ полевой	—	15 000	

Таблица 107
Распределение химических элементов в растениях [190]

Ландшафт	Район исследования	Элементы			
		в листьях	в стеблях	в корнях	относительно равномерно распределяемые по всем органам растения
Таежный	Финляндия Карелия Бурятия	Mo, Ni Mg, Sr —	—	Pb, Ag, V Ni, Co W	Zn — —
Лесной и лесостепной	Зап. Сибирь	Be, Y (деревья)	—	Be, Y, Yb, Sn, Pb (деревья, травы)	Zn
Среднегорный лесной (смешанные леса)	Урал	Ni, Co	—	—	—
Средне- и высокогорный	Восточное Приальбурье	Sr (злаки)	Cu, La	Cr, Ni, Zr, Ba, Pb, V, Ag (злаки)	Co, Sn, Sc, Mo, Nb (злаки)
Субальпийские и альпийские луга	Предкавказские равнины и Зап. Грузия	Zr, La, Cr Ag (разнотравье)	—	V, Cu, Mo, Sr, Zn, Ni, Pb (разнотравье)	Pb, Sn, Se, Nb, Co, As, Ba, Zn (разнотравье)
Средне- и высокогорный	Центр. Каратау и Вост. Забайкалье	—	—	Pb, Ag	—
Равнинный и горный	Узбекистан	Cu, Yb	Иногда Pb, Zn	Pb, Ag, Zn, Mg, Fe, Ni, Co, Y, Be	Иногда Pb, Mo
Равнинный, сухостепной и полупустынный	Устюрт	Ti, Mo, V, Zr, Y, Yb, Pb, Ca, Mo	—	Zn, Sr, Ba, Cu	Ni, Co, La, Ga, Sn, Be, Sc, Cr
	Центральный Казахстан	Mo	—	Zn, Pb, U, Ag, Sr, Al, Fe, Ti, V, Ni, Co, Mg, Cu, Ba	K, Sn, W, Ga, Cu, P, Ca, Be, Mg, Cr
	США	—	Mo	Zn, Cu	—
	Экспериментальные исследования	Zn, B, Fe, Mg, Al, Ti, Cu	Mo, Ni	Pb, Ag, Ga, Sn, Cr, V	—

Т а б л и ц а 108

Химические элементы, накапливающиеся в многолетних растениях
на разных стадиях их развития [190]

Ландшафт	Район исследования	Весна. Стадия развития вегетативных побегов, бутонизация и начало цветения	Летнее и летне-осеннее время. Стадия массового цветения, отцветания и начало плодоношения
Северная тайга	Европейская часть СССР, Зап. Европа (Саксония)	Ni	—
Горно-таежные районы в условиях вечно-мерзлотных грунтов	Бурятия		V
Смешанный лес в зоне тайги	Равнины Латвии, Кольский полуостров	Mo, Cu, Zn	Ni
Смешанный лес, область развития моренных и озерно-ледниковых отложений	Эстония	—	Pb, Zn, Sn
Смешанный лес и равнины с луговым травостоем в зоне тайги	Якутия	Fe	Al
Саванные крупнотравные степи и опустыненные степи в горах и предгорных равнинах	Центр. Каратау	—	Pb
Пырейные пустыни в зоне предгорий	Самаркандская и Бухарская области	Cu	Co
Горнопустынные районы в условиях мелкосопочника; сухие степи и полупустыни	Казахстан и Узбекистан; Центр. Казахстан	Mo, Cu, Au	Pb, Zn, Zr, Y, Ga, Ni, Cr, Ti, Bi, Si, реже Al, Mg, Fe, Mn, P
Пустынная зона	США	Mo	La, Cs, Yb и др.
Подзона хвойно-широколиственных лесов на горных лесных бурых почвах	Юг Дальнего Востока (оловорудное месторождение)	Mn, Ni, реже Cu	Bi, V, Cr, Zn, Mo, Ag, Sn, Be
Различные ландшафтно-геохимические условия	СССР (европейская часть, Сибирь, Урал)	K, Ca	Ca, Ba, Zn, Ra, Mg, Sr, Cd

Таблица 109

Влияние климата на изменение содержаний железа и марганца
в растениях Британской Колумбии, млн⁻¹ [234]

Растение	Элемент	Количество осадков, мм		
		380	635	1145
Пихта	Fe	180—280	40—130	15
	Mn	40—100	100—260	280
Сосна	Fe	150—450	20—60	—
	Mn	40—60	30—110	—
То же	Fe	—	60	20—30
	Mn	—	100	80—120
Можжевельник	Fe	—	35—120	20
	Mn	—	40—150	175—500
Ель	Fe	—	—	15—25
	Mn	—	—	75—130
Осина	Fe	—	40	15—20
	Mn	—	30	25—60
Полынь	Fe	120—650	—	—
	Mn	20—70	—	—

Наиболее интенсивно освещенные солнцем части растений в большинстве случаев содержат более высокие количества микроэлементов, что связано с влиянием солнечного освещения на проницаемость плазмы растительных клеток. Изменение проницаемости плазмы клеток увеличивает возможность проникновения одних элементов в растения и в то же время вызывает у растений потребность в элементах, оказывающих на плазму противоположное действие. Разница в содержании отдельных микроэлементов в растениях в зависимости от интенсивности солнечного освещения может достигать 2—5 раз и более.

Количество выпадающих осадков в течение всего вегетационного периода может оказать влияние на содержание микроэлементов в растениях. Железо в наибольшем количестве отмечается в растениях в засушливые годы, марганец — во влажные (табл. 109).

Таблица 110

Емкость катионного обмена
у корней различных культур [226]

Растение	pH суспензии	Емкость поглощения катионов, мг-экв на 100 г сухих корней
Соя	3,26	58,9
Горох	3,35	49,6
Клевер красный	3,37	47,5
Люцерна	2,42—3,49	48—40
Картофель	3,62	38,1
Томаты	3,67	34,6
Тимофеевка	3,78	22,6
Кукуруза	3,68—3,80	26—22,2
Овес	3,78	22,8
Рожь	4,12	15,1
Ячмень	4,26	12,3
Озимая пшени- ца	4,70	9,0

* Высушенные корни суспендированы в 1,0 н растворе KCl.

По данным К. К. Бамберга [20], медь, цинк и молибден накапливаются в растениях в наибольшем количестве во влажные годы.

На содержание большинства редких элементов в растениях количество выпадающих осадков не оказывает значительного влияния. Результаты опробования растений, проведенного в течение засушливого и дождливого сезонов на одном и том же участке, расположенном в таежной зоне Забайкалья, не показали значительных изменений в накоплении их растениями. Наблюдались отклонения в содержании лития и бериллия в золе веток и хвой лиственницы в сторону как увеличения содержания, так и уменьшения.

Зависимость содержания химических элементов в растениях от нахождения элементов в почве. Как уже отмечалось выше, основным источником поступления химических элементов в растения являются почвы и подстила-

ющие их породы. Степень усвоения элементов растительностью в значительной степени определяется формами нахождения их в почве.

Растения легче всего усваивают элементы, находящиеся в растворе или в адсорбированном состоянии на поверхности коллоидных частиц почвы. Поглощение происходит путем обменной реакции между корневой системой растений и почвенным или иным раствором, окружающим корни. Обмен происходит в эквивалентных отношениях. Корневая система различных видов растений имеет различную емкость поглощения (табл. 110).

Из приведенной таблицы видно, что бобовые культуры имеют емкость поглощения более высокую, чем злаки; томаты и картофель занимают промежуточное положение. Обнаруживается довольно четкая зависимость между величинами pH суспензий и емкостью поглощения; наиболее низкая емкость поглощения отмечается при pH 4,5 и выше; наиболее высокая — при pH 3,7—3,3; средняя — при pH 3,8—4,4. Значительную долю среди поглощенных корнями катионов занимают ионы водорода, что подтверждает значительную роль H^+ при обменном поглощении растениями других катионов.

Возможно также усвоение элементов растениями из минералов, которое осуществляется путем воздействия на минералы угольной и ряда органических кислот, ферментов и других органических соединений. Минеральная форма нахождения элементов в основном малодоступна растениям. Извлекаемые из минералов химические элементы составляют очень незначительный процент в питании растений.

Элементоорганические соединения (представляющие собой соединения металлов и металлоидов с почвенным гумусом) бывают как легко-, так и труднорастворимые. В последних химические элементы находятся в не доступной для растений форме. Например, медь в торфяных и болотных почвах находится в виде нерастворимых, недоступных для растений гуматов.

Недоступны растениям также элементы, входящие в состав обитающих в почве микроорганизмов.

Поступление элементов из почвы в растения зависит также от общего химического состава почвы, ее реакции, окислительно-восстановительного потенциала, физических свойств почвы и биологической деятельности почвенных организмов.

Степень влияния общего химического состава почвы на усвоение того или иного химического элемента растительностью зависит от содержания в почве других элементов. Так, по данным М. Я. Школьника [291], под влиянием алюминия понижается поступление в растения хлора, кальция, магния, калия, натрия, железа; азот тормозит усвоение растениями марганца, а калий и натрий, наоборот, способствуют накоплению этого элемента в растениях; калийные удобрения снижают поступление в растения железа и кобальта.

Как уже отмечалось выше, растения усваивают химические элементы в количествах, необходимых для выполнения их жизненных функций. Но при наличии повышенных концентраций какого-либо элемента в почве растения часто в принудительном порядке усваивают эти элементы. Однако усиленное поглощение одних элементов немедленно вызывает поглощение других элементов, являющихся антагонистами первых.

Влияние реакции среды на поступление химических элементов в растения заключается в воздействии концентрации водородных ионов на растворимость почвенных соединений. По данным Д. А. Сабина [250], подкисление среды, окружающей корни, приводит к увеличению растворимости и усилению поглощения растениями анионов, а подщелачивание способствует большей растворимости и усилению поглощения растениями катионов (табл. 111).

В кислой среде повышается подвижность алюминия и марганца. Растения на кислых почвах в больших количествах поглощают алюминий, который является токсичным для растений. Повышенные содержания кальция в растениях несколько нейтрализуют вредное действие алюминия. Наиболее чувствительны к алюминию растения в молодом возрасте. Особенно вреден он для сахарной свеклы, льна, яровой пшеницы, ячменя и других сельскохозяйственных культур. Вредное действие алюминия снимается известкованием почв [226].

Таблица 111

рН раствора и поступление ионов [250]

Растение	рН раствора	Поглощено из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, мг/ч	
		NH_4	PO_4
Конские бобы	4,82	0,23	1,11
	6,60	0,89	0,13
	7,45	1,26	0,06
Пшеница	5,35	1,40	0,92
	6,70	1,86	0,28
	7,30	2,20	0,10

Таблица 112

Содержание химических элементов в растительных ассоциациях
Белорусского Полесья, млн⁻¹ [179]

Почва	Ti	Mn	Ba	Cr	Ni	Cu	Sr	Pb
Дерново-подзолистая:								
песчаная	320	3400	1700	25	60	190	130	79
супесчаная	200	1500	170	20	42	170	160	101
суглинистая	220	1500	140	15	16	90	240	40
Аллювиально-луговая	102	600	155	12	32	140	89	78
Торфяно-болотная	100	700	120	10	9	150	72	130

Неблагоприятным фактором почвенной кислотности является также увеличение в почве марганца в подвижном состоянии, что отрицательно сказывается на росте и развитии многих культурных растений, особенно свеклы и люцерны.

На кислых почвах хорошо усваивается растениями цинк. Повышение pH от 5,6 до 6,5 уменьшает доступность цинка для растений [234].

На кислых почвах наблюдается также повышенное поступление в растения кобальта. При изменении pH почвы с 5,8 до 7,2 усвоение растительностью кобальта снижается вдвое [234].

Понижение pH почвы снижает подвижность молибдена и ванадия в ней. На кислых почвах многие растения и особенно бобовые страдают от недостатка молибдена.

Известкование почв приводит к понижению поступления в растения катионов марганца, цинка, меди, кобальта, никеля и др. и увеличению содержания в них анионов молибдена, вольфрама, ванадия и др.

Окислительно-восстановительный потенциал оказывает большое влияние на подвижность химических элементов с переменной валентностью (Fe, Mn, Cu, V, As, Se, U, Cr, Mo и др.).

В восстановительных условиях повышается подвижность и тем самым усвоение растениями низковалентных форм элементов, а в окислительных условиях более подвижны и лучше поглощаются растениями высоковалентные формы.

Микробиологическая деятельность оказывает двойное влияние на поступление элементов в растения. Во-первых, микроорганизмы и растения являются конкурентами в потреблении элементов, находящихся в почве. Для выполнения жизненных функций микроорганизмы нуждаются в тех же элементах, что и растения. Во-вторых, микроорганизмы, активно воздействуя на минералы, разрушают их и переводят элементы минерального питания растений в раствор.

Из изложенного видно, что формирование химического состава растений протекает под действием целого ряда факторов, сущность которых в значительной степени сводится к зависимости химического состава растений от типа почвы, на которых они развиваются (табл. 112), так как каждому типу почвы

свойственны вполне определенные, присущие ему особенности химического состава, формы нахождения элементов, кислотность, окислительно-восстановительный потенциал, состав микроорганизмов и их деятельность. В свою очередь, формирование того или иного типа почв тесно связано с географической зональностью.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

Накопление химических элементов и их соединений в почве и растениях обуславливается как природными процессами, так и действием ряда антропогенных факторов.

Одним из основных источников поступления химических элементов в почву и растения является материнская почвообразующая порода. Известно, что почвы и растения на месторождениях полезных ископаемых обычно обогащены основными рудными компонентами. Так, А. П. Виноградов [46] приводит данные, свидетельствующие о накоплении марганца в почвах (до 6% и более) на месторождениях этого элемента или около них; почвы областей современного или недавнего вулканизма содержат мышьяк в количестве до 0,002%; в почвах на баритах концентрация бария достигает 3% и более. В работах ряда исследователей [24, 130, 187, 341, 342 и др.] приводятся данные по накоплению в почвах месторождений никеля, меди, кобальта, свинца, цинка, олова, молибдена, лития, рубидия, бериллия, ниобия и других элементов.

Обогащение почв районов месторождений и рудопроявлений химическими элементами способствует более энергичному поглощению их растениями. Так, на редкометалльных месторождениях растения накапливают лития, бериллия, циркония соответственно в 5—10, 2—10 и 10 раз больше, чем растения фоновых площадей, на золоторудных месторождениях растения содержат в 10—100 раз больше золота, на урановых — в 5—100 раз больше урана, на молибденовых — в 10—400 раз больше молибдена, на оловянных — в 200—600 раз больше олова по сравнению с растениями фоновых площадей [190].

Значительные накопления элементов в почве могут вызвать физиологические и морфологические изменения растений (табл. 113). При этом в ряде случаев отмечается появление уродливых патологических форм растений или их гибель. Например, вблизи кобальтовых и медно-кобальтовых рудных тел в Центральной Туве образуются ореолы тератологических форм караганника шириной 50—200 м, а на выходах богатых медных руд наблюдаются плещи, на которых развиваются только артогерон, полынь холодная, реже эфедра [116].

В. В. Ковальский и др. [144] приводит пороговые границы содержаний некоторых микроэлементов в почвах, ниже и выше которых наблюдаются различного рода заболевания растений и животных (табл. 114).

Разработка месторождений полезных ископаемых, обогащение руд, их транспортировка и накопление отходов промышленных предприятий, металлургическое производство, усиленное применение ядохимикатов в сельском хозяйстве привели к обогащению почв такими микроэлементами, как хром,

Таблица 113

**Физиологические и морфологические изменения растений,
обусловленные токсичностью металлов**

Элемент	Характер изменений	Литературный источник
Al	Короткие шишковатые корни, покоробленные листья, пятнистость	[281]
B	Темная листва; при высокой концентрации бора старые листья покороблены по краям, задержка в росте, деформированные, укороченные междоузлия, ползучие формы; сильное опущение; усиленное галообразование	[281]
Cr	Желтые листья с зелеными прожилками	[281]
Co	Белые омертвевшие пятна на листьях; уродливые формы караганника; образование наростов на ветвях и коре деревьев	[116]
Cu	Омертвевшие пятна на кончиках нижних листьев; багровые стебли, хлоротичные листья с зелеными прожилками; задержка в росте корней; у некоторых видов ползучие бесплодные формы	[281]
Fe	Задержка в росте верхушки, утолщенные корни; у водорослей — образование сильно увеличенных клеток в результате нарушения их деления	[281]
Mn	Хлоротичные листья, пораженные стебли и черешки, скрученные и сухие участки по краям листьев, деформация пластинки листа	[281]
Mo, Ni	Задержка в росте, желто-оранжевая окраска; белые омертвевшие пятна на листьях; безлепестные бесплодные формы	[281]
Ni	Обесцвечивание пластинки листа у лапчатки вильчатой; изменение окраски листьев до красной и буровато-черной у спирей и княжника сибирского; уродливые формы лапчатки. Угнетение в росте, задержка развития, неполноценные семена	Н. С. Петрунина, 1965 г., М. М. Сторожева, 1954 г.

Продолжение табл. 113

Элемент	Характер изменений	Литературный источник
Zn	Хлорозные листья с зелеными прожилками; белые карликовые формы, омертвевшие пятна на кончиках листьев; задержка в росте корня	То же
Pb, Cu, Zn	Сильное опущение побегов полыни сероземной; сильное ветвление стебля, мутовчатое расположение листьев вместо очередного у гультемии; обильное цветение и плодоношение ефедры	Н. Н. Васильева, 1972 г.
U, Th	Морфологические изменения у березы и ольхи	К. И. Жбанова, 1962 г.
Nb, Zr, Be	Белая окраска листьев полыни Гмелина, полыни холодной, лапчатки пижмолистной	Данные автора
Be, Y, Yb	Темно-зеленая окраска листьев у стеблей, сильное опущение стеблей горлицы	То же
F, Li, Ta, Nb	Чрезвычайно раннее пожелтение и опадание листьев древесных пород	»

Таблица 114

Пороговые концентрации микроэлементов
в почвах, млн⁻¹ [144]

Элемент	Пороговая граница		Предел нормальной регуляции функций организма
	нижняя	верхняя	
Cu	6—15	60	15—60
Co	2—7	30	7—30
Zn	30	70	30—70
Mn	400	3000	400—3000
Mo	1,5	4	1,5—4
Sr	—	6—10	0—6—10
I	2—5	40	2—5—40
B	3—6	30	3—6—30

Таблица 115

Аномалии бора в почвах и растениях, связанные с искусственным заражением местности [251]

Компонент ландшафта	Среднее содержание, млн ⁻¹		Коэффициент концентрации
	фоновое	аномальное	
Почва:			
горизонт А	50,0	600,0	12
горизонт В	50,0	300,0	6
горизонт ВС	50,0	470,0	9
Роза самаркандская	71,0	1770,0	2,5
Польнь персидская	73,0	1320,0	1,8
Ферула	45,0	850,0	2,1

Таблица 116

Содержание цинка и кадмия в почвах в районах предприятий цветной металлургии, млн⁻¹ [316]

Ист Хелен (шт. Монтана, США)							Анака (Япония)		
Глубина, см	1,8 км от завода		3,6 км от завода		7,2 км от завода		Глубина, см	0,9 км от завода	
	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd		Zn	Cd
	0—2,5	1090	68	238	17	48		4	0—2
5—10	990	30	175	7	30	2	5	1584	44
15—25	210	3	84	2	33	1	10	1312	32
							20	532	6,9

Таблица 117

Загрязнение можжевельника вблизи урановой обогатительной фабрики [281]

Расстояние от фабрики, м	Содержание урана в золе, млн ⁻¹
600—1200	4,0
250—450	150,0
Непосредственно у фабрики	700,0—1100,0

ртуть, кадмий, молибден, стронций, бериллий, никель, цинк, медь, которые аккумулируются в основном в верхнем 3—5-сантиметровом слое почвы [146].

В районах действия обогатительных фабрик и металлургических заводов наблюдается образование поясов с повышенными содержаниями ряда микроэлементов в почве и растениях (табл. 115—118).

Таблица 118

Содержания металлов в почве вблизи заводов по обработке металлов, млн⁻¹ [284]

Расстояние, м	Свинец		Медь		Цинк	
	на поверх- ности	на глубине 0—0,25 м	на поверх- ности	на глубине 0—0,25 м	на поверх- ности	на глубине 0—0,25 м
250	560	400	700	530	7120	4410
500	180	260	400	260	1970	1300
1000	250	170	420	190	1700	1050
2000	40	30	150	110	200	210

Таблица 119

Среднее содержание некоторых химических элементов в районе свалки [202]

Место отбора проб — расстояние от свалки, м	Глубина отбора, см	Содержание, мг/г				
		Cu	Pb	Zn	Cr	Ni
На территории свалки	0—20	30,0	90,0	90,0	200,0	15,0
	21—40	20,0	30,0	80,0	200,0	30,0
	41—60	20,0	15,0	80,0	200,0	20,0
50	0—20	30,0	20,0	100,0	100,0	10,0
	21—40	20,0	20,0	100,0	150,0	10,0
	41—60	20,0	10,0	60,0	300,0	30,0
100	0—20	10,0	20,0	100,0	—	—
	21—40	6,0	15,0	60,0	—	6,0
	41—60	4,0	10,0	30,0	—	6,0
250	0—20	4,0	10,0	Следы	60,0	3,0
	21—40	6,0	8,0	»	60,0	3,0
	41—60	3,0	8,0	»	100,0	2,0

С каждым годом увеличивается количество отходов на предприятиях различных отраслей промышленности, что, в свою очередь, приводит к обогащению почв рядом химических соединений.

По данным С. Я. Найштейн, Н. П. Вашкулат и Р. Г. Никула [202], почвы в районах нефтеперерабатывающих заводов загрязнены углеводами, сероводородом, серой; машиностроительных и химических предприятий — свинцом, медью, хромом, железом; кожевенных — хромом; металлогалантерейных — медью, цинком, хромом. В отходах предприятий химической промышленности содержится до 1% фосфора, 0,2% марганца и 0,08% никеля. С отходами предприятий химической и машиностроительной промышленности в почву поступает

Таблица 120

Содержание ДДТ в почве в районе
шламоотвала [202]

Место отбора проб — расстояние от шламоотвала, м	Глубина отбора, см	Содержание ДДТ, млн ⁻¹
5	0—20	2,5
	21—40	0,15
	41—60	0,038
20	0—20	0,075
	21—40	0,0
	41—60	0,0
50	0—20	0,062
	21—40	0,125
	41—60	0,0

также большое количество кобальта и молибдена, а в районах отстойников текстильной промышленности почва обогащена марганцем, цинком и никелем.

Складирование промышленных отходов также приводит к загрязнению почвы, вод и растений рядом химических элементов и соединений (табл. 119, 120).

Накопление в почве кадмия, ртути, свинца, тяжелых металлов отрицательно сказывается на росте и развитии растений. Так, в Онтарио (Канада) загрязнение почвы тяжелыми металлами — отходами металлургических заводов привело к невозможности развития в этой зоне огородничества [233].

В результате выбросов отходов промышленных предприятий и транспорта

на поверхности почвы оседает большое количество пыли. Например, в промышленном Верхне-Силезском районе (Польша) в сутки оседает на поверхности более 3000 мг/м² пыли, что приводит к изменению свойств почвы и накоплению в ней большого количества сульфатов, свинца, цинка, меди и других компонентов.

Большую опасность представляет загрязнение почв и растений свинцом, входящим в состав выхлопных газов (см. гл. II). По данным исследователей ФРГ, листья сахарной свеклы вблизи шоссе содержат 25—32 млн⁻¹ свинца, при минимально доступном количестве, установленном Департаментом инспекции пищевых продуктов стран Европейского экономического сообщества, 10 млн⁻¹ в пересчете на сухое вещество. Анализ травы около шоссе показал содержание в ней свинца в количестве 35—50 млн⁻¹ (при 2—3 млн⁻¹ свинца в траве чистой зоны). В Рурской области в ботве сахарной и кормовой свеклы свинца содержится до 70 млн⁻¹, в ботве картофеля — до 100 млн⁻¹. Много свинца в салате, шпинате, капусте [278].

В Швеции на расстоянии 5,5 м от автострады содержание в почве легко-растворимых форм свинца составило 9,9 млн⁻¹; труднорастворимых — около 33,4 млн⁻¹. На расстоянии 20 м содержания этих форм в почве соответственно составляли 2,7 и 22 млн⁻¹, а на расстоянии 40 м — 2,2 и 17,6 млн⁻¹ [233].

С радиоактивными осадками от атомных взрывов, жидкими и твердыми отходами промышленных или научно-исследовательских организаций, связанных с изучением атомной энергии, в почву поступают и накапливаются в ней радиоактивные элементы. Так, в США повышение радиоактивности почв в результате заражения их радиоактивными элементами в настоящее время, по мнению ряда специалистов, пока не представляет большой опасности. Однако обогащение почв этими элементами вызывает большое беспокойство [132].

В табл. 121 приводятся данные, свидетельствующие о некотором снижении радиоактивности ряда продуктов питания по времени, по всей вероятности обусловленном общим снижением радиоактивности окружающей среды в связи с сокращением ядерных взрывов в атмосфере.

Накопление в почве и растениях тех или иных химических элементов и соединений связано также с производством и применением в сельском хозяйстве удобрений и ядохимикатов.

Н. И. Туренков и П. Ф. Жигарев [272] приводят данные по накоплению в почвах ионов хлора в связи с калийным производством (табл. 122).

Весной в почве отсутствует сплошной травяной покров и при небольшом количестве осадков на поверхности почвы отмечается значительное накопление ионов хлора; летом соляная пыль, частично задерживаемая растительностью, попадает на почву в меньшем количестве.

Растения в этих условиях плохо развиваются и имеют признаки угнетения, что обусловлено токсичностью отходов калийного производства, содержащих помимо соляной пыли фитотоксические газы SO_2 и HCl . Например, в 1969 г. на площади около 31,5 га, расположенной на расстоянии 500—1000 м от рудоуправления, отмечались признаки угнетения у картофеля, ячменя, озимой пшеницы.

Аналогичные явления наблюдались также в ГДР. Газообразные отходы при производстве калийных удобрений причинили ущерб зеленым насаждениям в радиусе более 1 км от источника [272].

Особенно большое накопление ионов хлора в почве наблюдается при воздействии на нее рассолов, что часто приводит к гибели посевов сельскохозяйственных культур.

Усиленное применение фосфорных удобрений может вызвать накопление в почве соединений фтора, азотных удобрений — солей азотной кислоты, что отрицательно сказывается на росте и развитии растений [66].

В районах животноводческих ферм в почву в большом количестве поступают углерод, фосфор, азот, сера, калий, кальций, алюминий, магний.

В связи с применением средств химической защиты растений ежегодно в биосферу поступают токсичные химические вещества, причем максимальное количество их накапливается в почве.

Длительное время в сельском хозяйстве применяли препарат ДДТ, который, как оказалось, плохо разлагается под действием метеорологических, физических и биологических агентов и за 10 лет теряет только 50% своей активности. Исследованиями, проведенными в США, установлено, что только за период 1965—1976 гг. содержание ДДТ в почве увеличилось от 1,65 до 2,25 млн⁻¹. Выросло его содержание также в реках, растениях, молоке животных [66]. По данным Л. И. Медведь и Ю. С. Каган [192], при внесении ДДТ в почву в количестве 25 кг/га на восьмой год в почве сохранилось до 44% этого инсектицида, а в песках — до 74%.

Накопление ДДТ в почве губительно сказывается на развитии растений, жизнедеятельности почвенных микроорганизмов, вредно отражается на животных и человеке.

Содержание Sr⁹⁰ и Cs¹³⁷ в некоторых продуктах питания

Продукт	Sr ⁹⁰						
	1966 г.	1967 г.	1968 г.	1969 г.	1970 г.	1971 г.	1972 г.
Хлеб пшеничный	26,0 ± 0,6	16,0 ± 0,3	13,1 ± 0,3	10,4 ± 0,3	11,4 ± 0,2	11,5 ± 0,2	—
Хлеб ржаной	40,0 ± 1,7	25,0 ± 1,0	20,0 ± 1,0	15,7 ± 0,1	14,6 ± 1,2	16,9 ± 1,0	—
Молоко	14,0 ± 0,3	10,0 ± 0,2	9,3 ± 0,2	8,0 ± 0,1	8,6 ± 0,1	7,8 ± 1,5	6,1 ± 0,5
Мясо говядина	8,6 ± 0,7	8,5 ± 0,4	6,9 ± 0,3	5,8 ± 0,2	6,3 ± 0,3	6,1 ± 0,6	—
Мясо свинина	6,8 ± 0,5	6,9 ± 0,4	5,8 ± 0,5	5,5 ± 0,3	7,2 ± 1,1	5,8 ± 0,9	—
Мясо баранина	16,2 ± 2,7	8,9 ± 1,0	7,5 ± 0,6	6,0 ± 0,4	7,9 ± 0,5	9,3 ± 0,7	—
Картофель	7,5 ± 0,4	6,8 ± 0,2	6,8 ± 0,3	6,1 ± 0,2	7,2 ± 0,2	5,1 ± 1,1	3,7 ± 1,1
Капуста	—	—	—	—	—	10,1 ± 1,6	9,5 ± 1,1
Яблоки, груши	4,6 ± 0,3	4,1 ± 0,2	5,1 ± 0,3	5,3 ± 0,7	—	7,7 ± 0,2	—
Рыба морская (тушка)	22,0 ± 2,3	20,0 ± 2,1	24,0 ± 2,0	15,8 ± 0,2	27,0 ± 4,0	17,0 ± 1,9	—
Рыба пресноводная (тушка)	135,0 ± 18,0	116,0 ± 10,0	139,0 ± 9,0	61,0 ± 5,0	60,0 ± 9,0	50,0 ± 4,0	—

Таблица 122

Содержание ионов хлора в почвенном слое 0—2 см, мг-экв на 100 г почвы

Рудопроявление	Расстояние, м	1969		1970			1971		
		лето	осень	весна	лето	осень	весна	лето	осень
Первое	500	2,27	0,06	0,46	0,59	0,09	2,22	2,28	0,52
	500	3,78	0,25	1,30	0,05	0,08	4,87	1,91	0,33
	1000	1,33	0,13	0,67	0,21	0,04	0,89	0,26	0,09
	500	0,30	0,16	0,72	0,04	0,09	0,49	0,25	0,05
Второе	500	0,19	0,03	1,00	0,05	0,08	0,45	0,08	0,05
	1000	0,16	0,05	0,49	0,04	0,14	0,35	0,05	0,08
	500	0,24	0,04	0,77	0,05	0,10	0,99	0,62	0,07
	500	0,09	0,03	0,68	0,23	0,09	0,71	0,13	0,08

Таблица 121

ния на территории СССР, $n \cdot 10^{10}$ сек⁻¹/кг (л) [230]

Cs ¹³⁷						
1966 г.	1967 г.	1968 г.	1969 г.	1970 г.	1971 г.	1972 г.
94,0±1,6	53,0±1,0	28,0±0,7	19,0±0,4	24,1±0,8	24,6±0,7	—
128,0±5,0	87,0±4,0	39,0±2,6	26,0±2,4	27,0±1,9	31,0±1,1	—
56,0±1,2	38,0±0,8	30,0±2,0	20,0±0,9	23,0±1,6	17,5±2,6	10,6±1,3
210,0±17,0	136,0±6,0	78,0±7,0	44,0±1,7	56,0±5,0	56,0±2,2	—
170,0±13,0	117,0±7,0	59,0±5,0	43,0±5,0	49,0±5,0	40,0±1,8	—
183,0±30,0	100,0±11,0	49,0±7,0	47,0±4,0	60,0±4,0	51,0±5,0	—
34,0±1,8	25,2±0,7	17,6±1,4	16,2±1,2	17,5±2,6	10,3±1,3	7,3±0,6
—	—	—	—	—	6,2±0,9	1,5±0,6
22,5±1,5	17,6±0,9	10,0±0,8	9,1±1,1	—	11,2±0,9	—
300,0±32,0	133,0±14,0	46,0±5,0	31,0±1,9	68,0±1,4	35,0±3,0	—
680,0±90,0	604,0±52,0	380,0±90	143,0±23,0	138,0±12,0	139,0±13,0	—

При обработке почвы (2 кг/га) гаммаизомером гексахлорциклогексана в томатах и картофеле было обнаружено 0,1—0,3 млн⁻¹ этого инсектицида [192].

В ФРГ ежегодно расходуется 12 тыс. т различных пестицидов. Ежегодно обрабатывается 27,5% всей сельскохозяйственной площади. Наиболее широко применяются гербициды (21% всей площади сельскохозяйственных угодий и 13% всей площади ФРГ). При этом часть пестицидов попадает в почву и аккумулируется в ней на глубине до 30—45 см, а в некоторых случаях до 60 см. Из почвы они попадают в растения, а затем и в организм животных. Так, при скормлении животным ботвы сахарной свеклы с полей, обработанных препаратом 2,4Д, произошло отравление скота.

При опрыскивании растений ртутными препаратами с целью борьбы с паршой яблок и груш, а также бурой пятнистостью томатов содержание ртути в яблоках увеличилось в 70 раз, грушах — в 26 раз и томатах — в 55 раз [278].

Накопление различных пестицидов в растениях в значительной степени зависит от содержания в почве и от вида растения (табл. 123, 124).

На основании изучения поступления пестицидов в растения сделана попытка установления ПДК пестицидов в почве. Лимитирующим критерием для

Таблица 123

Содержание пестицидов в различных сельскохозяйственных культурах [260] (в процентах от содержания в почве)

Культура	ДДТ		ПХК	ПХП	ГХЦГ
	суспензия	паста			
Морковь	8	25	70	52	35
Петрушка	8	37	65	45	15
Картофель	4	16	30	40	—
Сахарная свекла	4	15	32	31	14
Трава	3	15	30	5	15
Помидоры	Не обн.	Не обн.	23	12	2
Капуста белокачанная	0,3	—	5	7	Не обн.
Капуста цветная	0,6	—	5	—	»

Таблица 124

Изменение содержания севина в контактирующих с почвой средах в зависимости от его количества в почвах, млн⁻¹ [260]

Контактирующая среда	Количество препарата в почве, млн ⁻¹				
	0,01	0,1	1,0	5,0	10,0
Картофель (клубни)	Не обн.	0,05±0,2	0,45±0,16	1,35±0,31	9,0±2,1
» (ботва)	0,05±0,1	0,1±0,03	0,24±0,05	—	8,0±2,1
Капуста	—	Не обн.	—	5,0±1,4	—
Помидоры	—	0,01±0,003	0,01±0,003	0,03±0,008	—
Пшеница (солома)	—	—	—	—	10,0±2,8
Травы на зеленый корм	0,03±0,09	0,5±0,16	1,8±0,6	4,6±1,5	25,5±8,1
Воздух над почвой *	—	—	0,038±0,01	0,53±0,16	—
Вода **	Не обн.	0,006±0,002	0,2±0,06	1,1±0,3	3,4±0,2

* В мг/м³.

** В мг/л.

его определения служит переход соединения из почвы в растения. Допустимыми содержаниями с позиции гигиены различных пестицидов в почве являются (в млн⁻¹): севин* — 0,05; ПХП и ПХК — 0,5; ДДТ и ГХЦГ — 1 [260].

Обогащение почвы и растений нежелательными химическими элементами и соединениями наблюдается также при воздействии на них загрязненных вод.

* Севин, ПХП, ПКП, ДДТ, ГХЦГ — различные типы пестицидов.

Таблица 125

Содержание токсичных веществ в картофеле, выращенном на опытных делянках, мг⁻¹

Ингредиенты	Без орошения	С орошением	
		водой Сев. Донца	сточными водами
Роданиды	0,068 ± 0,0018	0,108 ± 0,0037	0,179 ± 0,0051
Нитраты	0	0	0,129 ± 0,0041
Аммиак	0	0	4,10 ± 0,059
Хлориды	18,28 ± 0,25	22,49 ± 0,196	24,60 ± 0,25

Л. А. Стемпковская и др. [258] провели исследования по влиянию сточных вод коксохимического и металлургического заводов на содержание токсических веществ в картофеле. Результаты исследований приведены в табл. 125.

В. Н. Глухов [66] приводит некоторые данные влияния загрязненных вод на растения. Так, содержание в воде обычных моющих средств в количестве 10—25 мг/л является ядовитым для водных растений. Помимо этого в водах, загрязненных отходами промышленных предприятий, транспорта, сельского хозяйства, часто содержатся сложные органические соединения, которые подвергаются реакциям разложения, окисления и соединения, в результате чего образуются вещества, ядовитые для растений, рыб, животных. Сюда можно отнести метан, аммиак, сульфаты, фосфаты. Так, систематический сброс в озеро сточных вод многими химическими заводами привел к тому, что озеро превратилось в «мертвое море», а вся растительность на его берегах погибла.

Большую роль в накоплении нежелательных, токсичных для растений соединений играет загрязнение атмосферы. Под действием сернистого ангидрида, содержащегося в воздухе в больших количествах, наблюдается некроз растений, внешне выражающийся в изменениях окраски листьев, высыхании, а затем их гибели. У злаков на листьях появляются светло-коричневые или белесоватые полосы по обеим сторонам от зеленой центральной жилки. Хвоя сосны приобретает темно-красную окраску, которая распространяется от основания к острию иглы. У томатов на листьях появляются обесцвеченные зоны между жилками. Наиболее чувствительны к действию сернистого газа ячмень, овес, пшеница, люцерна, клевер, соя, хлопок, томаты, салат, редис, фасоль, свекла, морковь, капуста, а из древесных пород — сосна, пихта, дуб, ольха. К устойчивым растениям относятся сирень, гладиолусы, роза. Отрицательное действие сернистого газа усиливается при сильном освещении, повышенной влажности, умеренной температуре [85, 233].

Накопление фтора в растениях вызывает некроз листьев и омертвление тканей. Под действием этого элемента размягчаются плоды персика, гниют и затвердевают плоды вишни и черешни, огрубевает ткани яблок, снижается содержание сахара и крахмала в свекле и картофеле. Внешне поражение растений фтором выражается в появлении пятен, побелении листьев и их опадении. Наиболее чувствительны к действию фтора ячмень, овес, кукуруза, люцерна,

картофель, табак, соя, лук, томаты, фасоль, хлопок, огурцы, а из древесных пород — береза и сосна. Вредное действие фтора проявляется при его концентрации в воздухе $0,1-0,2$ млн⁻¹. В США при концентрации фтора в воздухе $0,5 \cdot 10^{-6}\%$ наблюдался листопад в лиственных лесах. Во Франции (в долине Мориенны) исчезла обычная сосна в радиусе 2 км вокруг завода, выделявшего фтор.

Под воздействием хлора и соляной кислоты поражается периферийная часть листьев широколиственных пород. Поврежденные места белого цвета постепенно сереют и крошатся. Действие этих веществ на растения напоминает действие сильного мороза. Наиболее чувствительными растениями к хлору и соляной кислоте являются люцерна, хлопок, пшеница, подсолнечник, лук, табак и из древесных пород — липа, клен, сосна. Повреждения наблюдаются при содержании хлора в воздухе в количестве $0,1-4,6$ млн⁻¹ и действии в течение 1—2 ч [85, 233].

Высокие содержания озона в воздухе вызывают набухание листьев и через некоторое время нижняя сторона их приобретает серебристый или бронзовый оттенок, а верхняя — становится пятнистой. На листьях появляются крапинки, полоски, прожилки. Листья быстро увядают. Первичные симптомы наступают при концентрации $0,03-0,05$ млн⁻¹. Наиболее чувствительны к действию озона зерновые культуры, люцерна, фасоль, томаты, картофель.

Под воздействием нитратов появляется серебристая окраска у листьев, возможен бронзовый оттенок. Листья быстро опадают. Особенно чувствительны к действию нитратов молодые листья. Из растений особенно отзывчивы на повышенное содержание нитратов люцерна, бобы, свекла, сельдерей, укроп, салат, горчица, шпинат, перец, подсолнечник. Повреждения наблюдаются при концентрации в воздухе $0,2$ млн⁻¹.

Накопление этилена и окиси углерода оказывает влияние на гормональное развитие. Опадают листья, бутоны, незрелые плоды, затрудняется дыхание растений, появляются красноватые и коричневые пятна, происходит образование танина, вследствие чего растения заболевают и гибнут [85].

В результате загрязнения атмосферы наблюдаются снижение урожайности многих сельскохозяйственных культур, гибель посевов и леса.

Площадь лесов, испытывающих отрицательное воздействие от загрязнения воздуха выбросами отходов промышленных предприятий и транспорта, по сведениям С. Ф. Покровской [233], составляет: в Чехословакии 160 тыс. га, в Польше 240 тыс. га и ГДР 200 тыс. га.

Наиболее чувствительны к загрязнениям хвойные леса. Под воздействием токсических газов наблюдается изрежение крон вследствие сокращения в 1,5—2 раза срока жизни хвои и уменьшения ее массы. Изрежение начинается в средней части кроны, а затем распространяется на всю крону. Появляются уродливые патологические формы.

Ученые США (шт. Огайо) наблюдали угнетение корневой системы сосны и снижение роста верхушечных побегов. Эта новая, ранее неизвестная болезнь вызвана действием на растение озона и сернистого газа.

В Верхне-Силезском районе исчезла пихта. По сведениям, приводимым В. Д. Фокиной и Т. М. Красовской [278], в ФРГ от промышленных загрязне-

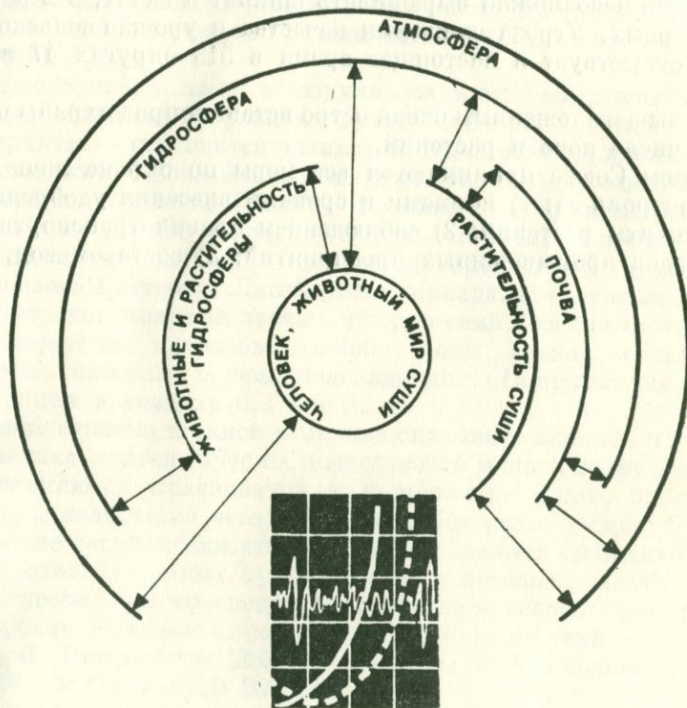
ний воздуха погибло 50 тыс. га лесов и столько же находится в настоящее время под угрозой гибели. На Урале в зоне действия медеплавильных заводов отмечается снижение массы шишек на 37—50%, а семян на 12—15% [233]. Отмечается снижение прироста сосны в результате загрязнения атмосферы в ряде западноевропейских государств, США, Канаде.

Велики убытки от действия загрязнения окружающей среды на почву и растения. Так, ущерб от снижения прироста лесов в ГДР ежегодно составляет 20 млн. марок; потери в приросте древесной массы в Польше на площади 40 тыс. га составляют 130 тыс. м³. В Италии потери сельскохозяйственной продукции ежегодно оцениваются суммой 8—10 млрд. лир, в том числе на долю кормовых культур падает 70%, зерновых 20%, овощей и плодов 10%. В Лос-Анджелесе невозможно выращивать шпинат и салат, в 2 раза снизился урожай цитрусовых. Угроза снижения качества и урожая сельскохозяйственных культур существует в настоящее время в 513 округах 47 штатов США [233].

В связи с вышеизложенным очень остро встает вопрос охраны окружающей среды, в том числе почв и растений.

В Советском Союзе принимаются все меры по охране почв и растений, проводится контроль за: 1) нормами и сроками внесения удобрений и средств химической защиты растений; 2) соблюдением правил транспортировки и накопления отходов промышленных предприятий; 3) составом вод, подаваемых на орошение.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА
МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ
ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ
РАСЧЕТАХ



Правильное и полное использование обширной информации о распределении химических элементов в природных образованиях окружающей среды невозможно без применения разнообразных математических методов и прежде всего математической статистики.

Известно, что распределение любых химических элементов в горных породах, почвах, водах и других природных образованиях определяется условиями их происхождения. При этом на распределение элементов в любой геохимической системе окружающей среды влияет множество причин, что приводит к варьированию содержания элемента в различных точках изучаемой площади. Таким образом, в различных пробах, отобранных из одного и того же объекта, наблюдаются как повышенные, так и пониженные содержания элемента по сравнению с характерной для него средней величиной. Однако во всех типах природных образований распределение химических элементов подчиняется достаточно строгим количественным закономерностям. Статистический анализ позволяет выявить подобные закономерности и для каждого типа природных образований определить конкретные геохимические константы, которые могут служить критериями для их сопоставления и объективной классификации.

Методы математической статистики, используемые в геохимических исследованиях, позволяют более объективно обосновывать получаемые результаты, количественно оценивая в каждом конкретном случае достоверность и точность сделанных выводов.

Ниже перечислены некоторые основные задачи, которые могут быть решены с использованием методов математической статистики.

1. Выявление статистических закономерностей распределения содержаний химических элементов в природных образованиях с целью получения математически обоснованных геохимических параметров, характеризующих исследуемый объект.

2. Вычисление в исследуемой совокупности вероятностей появления содержаний, больших или меньших, чем заданные, с целью:

а) определения с заданной вероятностью размаха колебаний содержаний химических элементов в природных образованиях для характеристики геохимического фона исследуемого объекта или геохимической характеристики определенных их групп и типов;

б) определения минимально аномальных содержаний химических элементов с целью выявления природных и антропогенных геохимических аномалий.

3. Сравнение рядов распределения с целью:

а) определения геохимической общности или различия сравниваемых природных образований;

б) выбора метода опробования;

в) выбора сети опробования;

г) сравнения содержаний элементов в различных природных образованиях (почвах, растениях, водах и др.) для выбора элементов-индикаторов тех или иных природных или антропогенных геохимических процессов.

4. Выявление зависимости между варьирующими признаками (задачи корреляции и регрессии) с целью:

а) выявления зависимости между содержаниями химических элементов в тех или иных природных объектах;

б) определения зависимости содержаний элементов: растение — почва, растение — почва — коренная порода, почва — коренная порода и т. д.

Закономерности распределения химических элементов в природных образованиях изучаются на основе математической статистики, рассматривающей законы распределения случайных величин.

Как известно, для обоснованного суждения об особенностях распределения химического элемента в тех или иных природных образованиях, необходимо знать статистический закон распределения и оценки статистических параметров распределения содержаний элемента, характеризующие меру его рассеяния и позволяющие быстро, при помощи соответствующих статистических таблиц, вычислять вероятность появления в данной геохимической совокупности любых содержаний элемента, больших или меньших, чем заданное.

Таким образом, для геохимической характеристики особенностей распределения элемента в каждом конкретном случае должны быть вычислены оценки статистических параметров распределения его содержаний, основывающиеся на данных количественных или приближенно-количественных анализов геохимических проб, отобранных из исследуемых объектов.

В зависимости от статистического закона распределения содержаний элемента оценками параметров его распределения являются: среднее арифметическое, дисперсия и среднее квадратичное отклонение содержаний (в случае нормального закона распределения) или среднее арифметическое, дисперсия и среднее квадратичное отклонение логарифмов содержаний (в случае логнормального закона распределения). Вспомогательными параметрами являются асимметрия и эксцесс распределения, которые вычисляются в процессе проверки соответствия исследуемого эмпирического распределения нормальному или логнормальному закону.

Определение статистических оценок параметров распределения содержаний химических элементов по геохимическим выборкам. *Геохимической совокупностью* называется совокупность значений содержания химического элемента, отражающая статистические закономерности его распределения в конкретном типе природных образований и объединенных общим признаком качественного или количественного характера. Совокупность имеет неограниченное число членов и с этой точки зрения является теоретическим понятием. Частным случаем геохимической совокупности (при ограниченном числе членов) является геохимическая выборка, характеризующая результаты геохимического опробования того или иного типа природных образований.

Так как на практике невозможно получить совокупность всех данных по интересующему нас признаку и приходится иметь дело только с выборками, имеющими ограниченное число членов, то все вопросы, касающиеся вычисления параметров и определения закона распределения, изложены применительно к этому случаю.

Математическая обработка результатов геохимического опробования про-

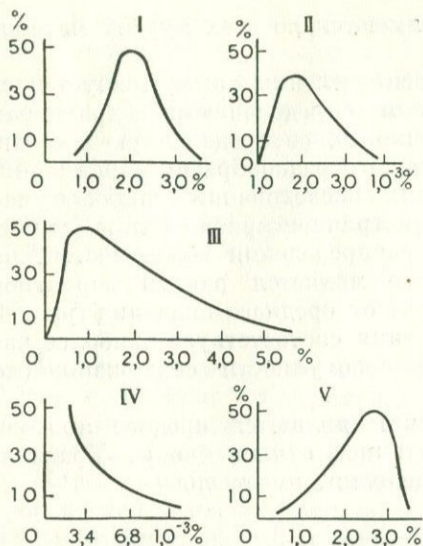


Рис. 12. Типы вариационных кривых (по оси абсцисс — частота, %; по оси ординат — содержание, %)

является установление закона (вида химического элемента, определенных

путем анализа соответствующих проб. Распределению содержаний можно придать большую наглядность, выразив его графически. Для этого по оси X следует отложить в выбранном масштабе содержания, а по оси Y — соответствующее число проб, имеющих данные содержания. Для наглядности полученные точки соединяются отрезками прямых. Такая фигура называется многоугольником распределения (полигоном). Распределение содержаний можно представить и в виде столбиковой диаграммы (гистограммы).

Предположим теперь, что мы увеличиваем число наблюдений. В этом случае по мере увеличения числа наблюдений и полигоны и гистограммы распределений будут все более приближаться к плавной кривой. Такая кривая будет являться пределом многоугольника распределения при неограниченном возрастании числа измерений. Этот предел называется *кривой распределения* рассматриваемой нами совокупности, а аналитическое выражение, задающее кривую в выбранной системе координат, называется *функцией распределения*, или *законом распределения* величины x .

С помощью функции распределения можно определить вероятность появления любой интересующей нас величины, в том числе вероятность встречи и тех содержаний, которые не были установлены в изученной серии проб. Для этого достаточно вычислить соответствующую ординату кривой распределения. При этом не приходится производить сложные вычисления, так как специальные

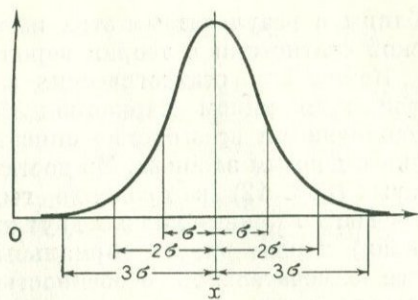


Рис. 13. Кривая нормального распределения вероятностей

изводится на основе представлений о статистическом законе распределения величин содержаний того или иного элемента в пробах, представляющих рассматриваемую геохимическую совокупность.

При исследовании конкретных геохимических выборок, характеризующих определенные природные образования, первым этапом статистического анализа

функции) распределения содержаний

путем анализа соответствующих проб.

Распределению содержаний можно придать большую наглядность, выразив его графически.

Для этого по оси X следует отложить в выбранном масштабе содержания, а по оси Y — соответствующее число проб, имеющих данные содержания.

Для наглядности полученные точки соединяются отрезками прямых. Такая фигура называется многоугольником распределения (полигоном).

Распределение содержаний можно представить и в виде столбиковой диаграммы (гистограммы).

Предположим теперь, что мы увеличиваем число наблюдений. В этом случае по мере увеличения числа наблюдений и полигоны и гистограммы распределений будут все более приближаться к плавной кривой.

Такая кривая будет являться пределом многоугольника распределения при неограниченном возрастании числа измерений. Этот предел называется *кривой распределения* рассматриваемой нами совокупности, а аналитическое выражение, задающее кривую в выбранной системе координат, называется *функцией распределения*, или *законом распределения* величины x .

С помощью функции распределения можно определить вероятность появления любой интересующей нас величины, в том числе вероятность встречи и тех содержаний, которые не были установлены в изученной серии проб.

Для этого достаточно вычислить соответствующую ординату кривой распределения. При этом не приходится производить сложные вычисления, так как специальные

вычисления, так как специальные

таблицы с результатами этих вычислений имеются во всех курсах математической статистики и теории вероятностей.

Каждый из статистических законов распределения характеризуется специфическим типом вариационной кривой и определенными параметрами, позволяющими всесторонне описать совокупность, распределенную в соответствии с данным законом. Из достаточного большого разнообразия вариационных кривых (рис. 12) в практике геохимических исследований наиболее часто встречаются кривые первых двух типов. Симметричная кривая I типа (гауссова кривая) характеризует нормальный закон распределения вероятностей, наиболее замечательной особенностью которого является равная вероятность положительных и отрицательных отклонений от среднего значения (рис. 13). Последнее в случае нормального распределения соответствует наиболее часто встречающемуся в данной геохимической совокупности содержанию (мода статистической кривой).

Параметрами нормального распределения являются среднее арифметическое μ , дисперсия σ^2 и среднее квадратичное отклонение σ . Уравнение, описывающее кривую нормального распределения, имеет вид

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}. \quad (1)$$

Случайная величина x может принимать любое значение в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Вся площадь, ограниченная сверху нормальной кривой, принимается равной единице. В этом случае вероятность того, что x находится между двумя определенными значениями a и a_1 , равна части площади под этой кривой, ограниченной ординатами точек a и a_1 , и выражается в долях единицы.

Одним из важнейших свойств нормального распределения, используемого в статистике, является математическая закономерность, позволяющая определить число членов статистической совокупности, расположенных в интервале

$$\mu - z \cdot \sigma_x; \quad \mu + z \cdot \sigma_x, \quad (2)$$

где μ — среднее значение любой нормально распределенной величины;

σ_x — ее стандартное отклонение;

z — коэффициент, выбираемый в зависимости от нужной доверительной вероятности.

Например, интервал (2) при $z = 1$ охватывает 68,3% членов статистической совокупности, при $z = 2$ — соответственно 95,4% членов статистической совокупности, а при $z = 3$ — соответственно 99,73% членов статистической совокупности.

На этом свойстве нормального распределения основано одно из важных положений математической статистики — так называемое правило «трех сигм»: размах колебаний любой нормально распределенной величины x не должен превышать с вероятностью $p = 0,9973$ (или 99,73%) утроенное среднее квадратичное (стандартное) отклонение этой величины $3\sigma_x$. В соответствии с правилом «трех сигм» любая величина статистической совокупности, отклонение

которой от среднего не превышает утроенное стандартное отклонение, считается практически вероятной.

На практике в процессе статистического анализа результатов конкретных геохимических выборок используются приближенные оценки перечисленных параметров — среднего арифметического \bar{x} , дисперсии s^2 и стандартного среднего квадратичного отклонения s содержаний.

Таким образом, для статистической совокупности доверительный интервал колебания случайной величины x , в котором были бы заключены практически все значения x , равен

$$x - 3\sigma; x + 3\sigma.$$

Конечно, выражение «все значения x » условно (не все, а 99,97% всех значений x). Чаще всего доверительные интервалы в статистических расчетах определяются с вероятностью 0,05, или, что то же самое, с 5%-ным уровнем значимости. Коэффициент z для 5%-ного уровня значимости составляет 1,96.

Нормальный закон распределения имеет очень важное значение в теории вероятностей и математической статистике. На основе этого закона составлен ряд статистических таблиц, широко используемых при анализе совокупностей, подчиняющихся нормальному закону.

Нормальное распределение вероятностей образуется в условиях, когда распределение случайной величины определяется достаточно большим числом взаимно независимых и примерно равнодействующих факторов. Однако в природе подобные условия выполняются далеко не всегда. В результате эмпирические кривые, характеризующие распределение в конкретных геохимических выборках, в большинстве случаев имеют асимметричный вид, отличный от кривой нормального распределения. Естественно, что для описания этих распределений, существенно отличающихся от нормального, нельзя использовать формулы, основанные на нормальном законе, а также соответствующие ему расчетные статистические таблицы.

Среди статистических кривых асимметричного вида в геохимии наиболее распространены кривые II типа (см. рис. 12), отличающиеся левосторонней, или так называемой положительной асимметрией. Характерным свойством подобных распределений является изменение формы кривой на симметричную при замене содержаний, составляющих распределение, их логарифмами. В результате возможно и в этом случае использовать все закономерности, основанные на функции нормального распределения, однако статистические операции следует производить не с содержаниями, а с их логарифмами.

Таким образом, возникло представление о весьма важном для геохимических построений законе логнормального распределения. Оценками параметров логнормального распределения (в отличие от распределений, подчиняющихся нормальному закону) являются среднее арифметическое, дисперсия и стандартное (среднее квадратичное) отклонение логарифмов содержаний (или других численных значений). Таким образом, логнормальный закон распределения является нормальным законом распределения логарифмов содержаний.

Следует отметить, что нормальным и логнормальным законами распределения не исчерпывается разнообразие распределений химических элементов в природных объектах. Так, в совокупностях, отличающихся весьма неравномерным распределением содержаний, в ряде случаев имеют место вариационные кривые III типа (см. рис. 12) с положительной асимметрией, превышающей асимметрию логнормального распределения.

Наблюдаются также распределения, вариационная кривая которых отличается правосторонней (отрицательной) асимметрией. Описание распределений, характеризующихся вариационными кривыми III и IV типов (см. рис. 12), по сравнению с распределениями, подчиняющимися нормальному или логнормальному закону, представляет значительно более сложную задачу, которая здесь не рассматривается.

Таким образом, операции по статистической обработке конкретных геохимических выборок практически сводятся к проверке соответствия эмпирических распределений тому или иному закону распределения и вычислению оценок параметров распределения случайной величины x в данной геохимической совокупности. Известные оценки параметров распределения в дальнейшем служат основой для решения ряда геохимических задач и определения представительности выводов, основанных на анализе конкретной геохимической информации.

В качестве первого этапа математической обработки аналитического материала рекомендуется данные о содержаниях химических элементов в пробах разнести по интервалам содержаний, т. е. составить ряды распределений. При выборе интервала следует руководствоваться следующими условиями:

- 1) возможностью без большой ошибки приравнять все значения содержания элемента в пробах, отнесенных к данному интервалу, к среднему значению для интервала;
- 2) для удобства обработки интервал содержаний следует выбирать возможно большим, не нарушая при этом первое условие.

Практика показывает, что в большинстве случаев наиболее рациональным является число интервалов содержаний порядка 10—15 (минимальное число интервалов — пять). Интервалы содержаний могут быть как одинаковыми, так и различными. Проще, разумеется, брать их одинаковыми.

В каждом интервале различают нижнюю x_{\min} и верхнюю x_{\max} границы; величина интервала $k = x_{\max} - x_{\min}$. Среднее значение каждого интервала определяется как полусумма его граничных значений

$$x_1 = \frac{x_{\max} + x_{\min}}{2} \quad (3)$$

Рекомендуется для облегчения вычислений интервал выбирать так, чтобы среднее его значение было представлено целой цифрой.

Обычно границы интервалов содержаний последовательно записывают в столбец и производят подсчет проб по интервалам. При этом нужно иметь в виду, что значения содержаний, численно равные граничному значению, целесообразно относить к нижнему интервалу. Все значения, хотя бы незначительно превышающие верхнее граничное, включаются в следующий интер-

Таблица 126

Разноска результатов анализа почвы на медь, млн⁻¹

Несгруппированная выборка				Сгруппированная выборка	
x_i	n_i	x_i	n_i	Интервал x_i	n_i
25	4	145	1	0—74	16
38	5	150	2	74—148	29
50	4	163	4	148—222	7
63	3	188	1	222—296	2
75	6	225	1	296—370	1
88	3	250	1	370—444	3
100	7	325	1	444—518	1
113	2	375	2	518—592	1
115	1	425	1		
125	5	475	1		
138	4	525	1		
			$N = 60$		$N = 60$

вал. Например, имеем два интервала: 62—64 и 64—66. Все значения содержащий, равные и меньшие 64, но большие 62, включаются в первый интервал. Значения, большие 64, но меньшие или равные 66, включаются во второй интервал, и т. д.

При подсчете числа проб, попадающих в данный интервал, удобно делать пометки в виде конверта. Сначала ставят четыре точки в виде прямоугольника (четыре пробы), соединяют их прямыми линиями, проводят две диагонали (еще шесть проб) и получают фигуру, напоминающую обратную сторону конверта и соответствующую десяти пробам.

Общее число проб, включенных в каждый интервал, называется частотой данного интервала. Частное от деления частоты на общее число проб представляет собой относительную частоту (или частость) $W_i = n_i/N$, где n_i — число проб, включенных в данный интервал; N — общее число проб данной выборки. Сумма относительных частот всех интервалов должна равняться единице. Последнее может быть использовано для контроля за правильностью разности проб по интервалам содержаний.

Ниже (табл. 126) в качестве примера приводится разность результатов опробования почв одного из районов Средней Азии на медь.

Приведенная в качестве примера геохимическая выборка невелика по объему и в случае необходимости получения особо точных данных может быть подсчитана без группировки. Однако в целях упрощения расчета она, как будет показано ниже, может быть сгруппирована без существенного ущерба для точности.

Исходя из рекомендуемой формулы

$$k = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{1 + 3.2 \lg N},$$

Таблица 127

Расчет оценок статистических параметров распределения меди в контаминированной почве, исходя из предположения о нормальном законе распределения

Интервал x , млн ⁻¹	x_i , млн ⁻¹	n_i	Частотность, %	$x_i \cdot n$	$\Delta x =$ $=x_i - \bar{x}$	$(\Delta x)^2$	$(\Delta x)^2 \cdot n$	$(\Delta x)^3$	$(\Delta x)^3 \cdot n$
0—74	37	16	26,7	59,2	-10,0	100,0	1600,0	1000,0	-16000,0
74—148	111	29	48,3	321,9	-3,6	13,0	377,0	-46,7	-1354,3
148—222	185	7	11,6	129,5	4,8	23,0	161,0	110,6	774,2
222—296	259	2	3,3	51,8	12,2	148,8	297,6	1815,8	2631,6
296—370	333	1	1,7	33,3	19,6	384,1	384,1	7529,5	7529,5
370—444	407	3	5,0	122,1	27,0	729,0	2187,0	19683,0	59049,0
444—518	481	1	1,7	48,1	34,4	1183,4	1183,4	40707,6	40707,6
518—592	555	1	1,7	55,5	41,8	1747,2	1747,2	73034,6	73034,6
		$N = 60$	100,0	$\Sigma 821,4$			$\Sigma 7937,3$		$\Sigma 166372,2$

выберем величину интервала, равную 74 млн⁻¹. В результате получим восемь интервалов. С целью упрощения вычислений увеличим на порядок размерность содержаний (10 млн⁻¹); таким образом, значения содержаний до запятой будут соответствовать тысячным долям процента. Условимся также ограничиться одним знаком после запятой, что вполне достаточно для наших целей.

Среднее арифметическое содержание вычисляется по формуле

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}, \quad (4)$$

где x_i — значения содержания элемента;

N — общее число проб.

Для сгруппированных данных формула примет вид

$$\bar{x} = \frac{x_1 \cdot n_1 + x_2 \cdot n_2 + \dots + x_n \cdot n_n}{N} = \frac{\sum x_i \cdot n_i}{N}, \quad (5)$$

где x_1, x_2, \dots, x_n — средние значения интервалов содержаний;

n_1, n_2, \dots, n_n — частоты соответствующих интервалов;

N — общее число проб, равное сумме частот всех интервалов.

Обращаясь к табл. 127, найдем

$$\bar{x} = \frac{821,4}{60} = 136,9 \approx 137 \text{ млн}^{-1}$$

(расчет для несгруппированного ряда, представленного в табл. 126, дает $\bar{x} = 131 \text{ млн}^{-1}$).

Второй важной оценкой параметров распределения является оценка выборочной дисперсии, которая обозначается S^2 ,

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x - \bar{x})^2 \quad (6)$$

или для сгруппированного ряда

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \cdot n_i. \quad (7)$$

Среднее квадратичное (стандартное) отклонение S представляет собой корень квадратный из выборочной дисперсии. Выборочная дисперсия и стандартное отклонение характеризуют меру рассеивания содержаний элемента вокруг среднего.

Из приведенного в табл. 127 примера

$$S^2 = \frac{7937,3}{59} = 134,5; \quad S = 11,6, \text{ или } 116 \text{ млн}^{-1}.$$

Для характеристики относительного рассеивания содержаний в практике широко пользуются коэффициентом вариации, который показывает, насколько велико рассеивание по сравнению со средним значением. Коэффициент вариации вычисляется по формуле

$$V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (8)$$

или для нашего примера

$$V = \frac{116}{137} \cdot 100 = 84,7\%.$$

На практике среднее содержание химических элементов определяется, как правило, по ограниченному числу проб, поэтому возникает необходимость в установлении точности вычисления среднего содержания.

В математической статистике для оценки точности среднего арифметического определяют его вероятностную ошибку, пользуясь выражением

$$\pm \lambda = \frac{zS}{\sqrt{N}}, \quad (9)$$

где $\pm \lambda$ — ошибка среднего арифметического, определенная с заданной вероятностью;

S — среднее квадратичное отклонение содержаний;

N — число проб в выборке;

z — аргумент нормированной функции Лапласа, изменяющийся в зависимости от заданной вероятности, с которой определяют ошибку.

Обычно принято ограничиваться 5%-ным уровнем значимости, что соответствует вероятности 0,95 (95%). В этом случае $z = 1,96$ (или округленно $z = 2$) и

$$\pm \lambda_{5\%} = \frac{2S}{\sqrt{N}}. \quad (10)$$

В приведенном примере

$$\pm \lambda_{5\%} = \frac{232}{\sqrt{60}} = \frac{232}{7.8} = 29,7 \approx 30,0, \text{ т. е. } \bar{x} = 137 \pm 30 \text{ млн}^{-1}.$$

Ошибка среднего арифметического, определенная с 5%-ным уровнем значимости, в данном случае позволяет утверждать, что для распределений лития в гранитах, аналогичных исследованному, вероятность появления средних содержаний более 167 млн^{-1} и менее 107 млн^{-1} составляет не более 5%.

Очень часто в практике геохимических работ еще пользуются оценками среднего арифметического содержания элементов, не имея представления об их истинной точности. При этом возможно составление ошибочных суждений и выводов, которые, будучи приняты на веру, могут оказать отрицательное влияние на направление поисковых работ.

Необходимость оценки точности вычисленных характеристик (в частности, точности средних содержаний каких-либо элементов) при анализе результатов геохимических исследований может быть иллюстрирована на следующем примере.

В метасоматически измененных гранитах по 12 систематически отобраным пробам было определено среднее содержания тория ($\bar{x}_{\text{Th}} = 26 \text{ млн}^{-1}$) и меди ($\bar{x}_{\text{Cu}} = 52 \text{ млн}^{-1}$).

В информации об этой работе можно ограничиться только изложением полученных средних цифр, как это часто и делается, предоставив читателю самому судить о представительности сообщенных данных. Однако легко показать, что таким образом можно ввести в заблуждение и себя и читателя в вопросе определения ценности публикуемой информации.

Ниже приведены оценки параметров распределения тория и меди в биотит-амазонит-альфитовых гранитах:

	$\bar{x}, \text{млн}^{-1}$	$S, \text{млн}^{-1}$	$V, \%$
Th	26	4,05	16
Cu	52	72,6	140

По формуле (10) определим с вероятностью 0,95 (или, что то же, с 5%-ным уровнем значимости) ошибку вычисленного среднего арифметического:

$$\text{для тория } \pm \lambda_{5\%} = \frac{2 \cdot 4,05}{\sqrt{12}} = 2,3;$$

$$\text{для меди } \pm \lambda_{5\%} = \frac{2 \cdot 72,6}{\sqrt{12}} = 42,0.$$

Таким образом, относительная ошибка среднего арифметического содержания для тория ($\bar{x}_{\text{Th}} = 26 \pm 2,3 \text{ млн}^{-1}$) составляет менее 10%, в то время как для меди ($\bar{x}_{\text{Cu}} = 52 \pm 42 \text{ млн}^{-1}$) она превышает 80%.

В 95 случаях из 100 x_{Cu} в аналогичных выборках может колебаться от 10 до 92 млн^{-1} , что свидетельствует о малой достоверности полученной нами оценки среднего арифметического содержания меди в изученной породе. Причиной

малой достоверности \bar{x}_{Cu} в данном случае является большая дисперсия (неравномерность) распределения содержаний меди в изученном массиве гранитов ($V = 140\%$) и относительно малое число отобранных проб*.

Если желательна более точная оценка среднего содержания меди в породе (хотя бы с относительной ошибкой ± 20 или $\pm 30\%$), следует отобрать дополнительное число проб. Пользуясь формулой (10) и зная оценку коэффициента вариации содержаний меди в апогранитах, легко вычислить необходимое число проб в выборке.

При заданной относительной ошибке $\pm 20\% \bar{x}/\lambda = 5$. Оценивая N на 5%-ном уровне значимости ($z_{5\%} = 1,96 \approx 2$), получим:

$$N_{20\%} = \left(\frac{10V}{100} \right)^2 = \frac{V^2}{100} = \frac{140^2}{100} = \frac{19\,600}{100} = 196 \text{ проб};$$

При заданной относительной ошибке $\pm 30\% \bar{x}/\lambda = 3,3$

$$N_{30\%} = \left(\frac{6,6V}{100} \right)^2 = \frac{V^2}{220} = \frac{19\,600}{220} \approx 89 \text{ проб.}$$

Формула (10) при известном коэффициенте вариации позволяет быстро оценить оптимальное число геохимических проб, необходимых для оценки параметров распределения с заданной точностью. Для элементов-примесей в геохимических совокупностях, представляющих геохимический фон, коэффициент вариации содержаний обычно не превышает 60%. В этом случае объем выборки 30 проб позволяет оценить параметры распределения с относительной ошибкой не выше $\pm 20\%$.

Определение закона распределения. Для оценки принадлежности статистического ряда к нормальному или логнормальному закону распределения используются две характеристики: асимметрия и эксцесс распределения. Асимметрия является численной характеристикой, выражающей меру скошенности кривой, т. е. ее отклонения от нормального вида вправо или влево. Величина ее вычисляется по формуле

$$A = \frac{m_3}{S^3},$$

где m_3 — так называемый центральный выборочный момент третьего порядка, определяемый из выражения

$$m_3 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^3}{N},$$

откуда

$$A = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^3}{S^3 N}.$$

* Причиной высокой дисперсии распределения содержаний может быть также недостаточная точность (воспроизводимость) аналитического метода.

Теоретически асимметрия кривой нормального распределения должна быть равна нулю.

В качестве характеристики большего или меньшего подъема или понижения графика эмпирической кривой распределения по сравнению с нормальной кривой используется показатель, носящий название эксцесса.

$$E = \frac{m_4}{S^4} - 3.$$

В «нормальном» случае эксцесс равен нулю, так как для нормального распределения отношение $m_4/S_4 = 3$.

$$m_4 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^4}{N}; \quad E = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^4}{S^4 N} - 3.$$

При построении многоугольника или гистограммы распределения можно определить, насколько они близки или далеки от симметрического вида, т. е. можно ориентировочно предположить, относится ли к типу нормальных кривых или нет кривая распределения, сглаживающая эмпирический многоугольник. Однако подобная оценка является лишь качественной и может привести к ошибочному заключению.

Поэтому для определения соответствия данного распределения нормальному закону необходимы оценки асимметрии и эксцесса. Учитывая возможную погрешность этих оценок, зависящую в первую очередь от числа проб, вычисляют, являются ли отклонения A и E от нулевого значения случайными или значимыми. Стандартные отклонения A и E вычисляются по формулам

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{6}{N}}; \quad \sigma_E = 2 \sqrt{\frac{6}{N}}.$$

Предположим, что вычисленные для имеющейся совокупности данных опробования фактические величины асимметрии и эксцесса соответственно равны A_1 и E_1 . Тогда, исходя из основного правила математической статистики (правило «трех сигм»), отклонения этих эмпирических величин от их теоретического нулевого значения в случае соответствия нормальному распределению (по абсолютной величине) не должны превосходить $3\sigma_A$ и $3\sigma_E$ (утроенного стандартного отклонения этих величин).

Таким образом, условием применимости нормального распределения будет соблюдение неравенств

$$\frac{A}{\sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3; \quad \frac{E}{\sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3.$$

Если эти условия соблюдаются, то можно считать, что имеющиеся асимметрия и эксцесс кривой несущественны и распределение подчинено нормальному закону. В учебниках математической статистики и теории вероятностей излагаются и другие, обычно более трудоемкие методы оценки соответствия распределений нормальному закону.

При геохимических исследованиях проверка соответствия распределения содержаний нормальному закону часто показывает существенную положительную асимметрию, которая обычно может быть уже замечена при визуальной оценке табличных данных и четко выступает при построении кривой распределения.

В этом случае изучаемое нами распределение не согласуется с нормальным законом и нельзя использовать его для статистического анализа (при четкой положительной асимметрии кривой распределения дисперсию и стандартное отклонение содержаний можно не вычислять).

В этом случае вычисляются среднее арифметическое логарифмов содержаний

$$\lg \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \lg x_i \cdot n_i,$$

а также выборочная дисперсия и среднее квадратичное (стандартное) отклонение логарифмов содержаний

$$S_{\lg}^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\lg x_i - \lg \bar{x})^2 \cdot n_i;$$

$$S_{\lg} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\lg x_i - \lg \bar{x})^2 \cdot n_i.}$$

Коэффициент вариации содержаний при логнормальном распределении определяется из выражения

$$V = \left(e^{\mu^2 \sigma_{\lg}^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}},$$

для которого рассчитаны таблицы, исходящие из величины стандартного отклонения логарифмов.

С целью проверки соответствия распределения логнормальному закону асимметрия и эксцесс вычисляются по формулам:

$$A_{\lg} = \frac{\sum_{i=1}^N (\lg x_i - \lg \bar{x})^3 \cdot n_i}{N \cdot S_{\lg}^3}; \quad E_{\lg} = \frac{\sum_{i=1}^N (\lg x_i - \lg \bar{x})^4 \cdot n_i}{N S_{\lg}^4} - 3.$$

Стандартное отклонение A_{\lg} и E_{\lg} вычисляется так же, как и при обработке статистического ряда содержаний.

Условием логнормального распределения будет соблюдение неравенств:

$$\frac{A_{\lg}}{\sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3; \quad \frac{E_{\lg}}{2 \sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3.$$

Расчет оценок статистических параметров распределения меди в контаминиро

Интервал x , млн ⁻¹	x_i , млн ⁻¹	$\lg x_i$	n_i	$\lg x_i \cdot n$	$\lg x - \lg \bar{x}$ ($\Delta \lg x$)
0—74	37	1,568	16	25,088	-0,466
74—148	111	2,045	29	59,305	0,031
148—222	185	2,267	7	15,869	0,253
222—296	259	2,413	2	4,826	0,399
296—370	333	2,522	1	2,522	0,508
370—444	407	2,610	3	7,830	0,596
444—518	481	2,682	1	2,682	0,668
518—592	555	2,744	1	2,744	0,730
			$N=60$	$\Sigma 120,866$	

Таким образом, статистическими оценками параметров логнормального распределения являются: $\lg \bar{x}$; S_{\lg}^2 ; S_{\lg} ; A_{\lg} ; E_{\lg} .

В приведенном выше примере асимметрия (скошенность) кривой распределения содержаний меди ясно видна уже при группировке выборки, исходя из частот интервалов содержаний. В подобных случаях оценку асимметрии содержаний можно было бы и не производить, и сразу после вычисления среднего арифметического содержаний переходить к операциям с логарифмами содержаний. Однако в качестве примера вычислим эту асимметрию:

$$S^3 = 1560,9; \quad A = \frac{166372,2}{1560,9 \cdot 60} = 1,78; \quad \frac{1,78}{\sqrt{\frac{6}{60}}} = \frac{1,78}{\sqrt{0,10}} = 5,6 \geq 3.$$

Как видим, распределение содержаний меди в исследуемой почве имеет резкую положительную асимметрию, свидетельствующую, что исследованное распределение не согласуется с нормальным законом.

С целью определения согласованности распределения содержаний меди в контаминированной почве с логнормальным законом и вычисления соответствующих оценок параметров распределения найдем десятичные логарифмы для средних значений интервалов, представленных в табл. 128. Условимся, что в расчетах с логарифмами мы будем придерживаться точности до третьего знака после запятой.

Вычислим оценки среднего арифметического, дисперсии и стандартного отклонения логарифмов содержаний:

$$\lg \bar{x} = \frac{120,866}{60} = 2,014; \quad S_{\lg}^2 = \frac{6,265}{59} = 0,1062; \quad S_{\lg} = 326.$$

Таблица 128

ванной почве, исходя из предположения о логнормальном законе распределения

$(\Delta \lg x)^2$	$(\Delta \lg x)^2 \cdot n$	$(\Delta \lg x)^3$	$(\Delta \lg x)^3 \cdot n$	$(\Delta \lg x)^4$	$(\Delta \lg x)^4 \cdot n$
0,198	3,168	-0,089	-1,424	0,039	0,624
0,001	0,029	—	—	—	—
0,064	0,448	0,016	0,112	0,004	0,028
0,159	0,318	0,064	0,128	0,025	0,050
0,258	0,258	0,132	0,132	0,067	0,067
0,355	1,065	0,212	0,636	0,126	0,378
0,446	0,446	0,298	0,298	0,199	0,199
0,533	0,533	0,389	0,533	0,284	0,284
	$\sum 6,265$		$\sum 0,415$		$\sum 1,630$

Проведем проверку согласованности распределения логарифмов содержаний меди с нормальным законом:

$$S_{lg}^3 = 0,035; A_{lg} = \frac{0,415}{0,035 \cdot 60} = 0,198;$$

$$\frac{0,198}{\sqrt{\frac{6}{60}}} = \frac{0,198}{0,316} = 0,63 < 3;$$

$$S_{lg}^4 = 0,011; E_{lg} = \frac{1,630}{0,011 \cdot 60} - 3 = -0,53;$$

$$\frac{-0,53}{2 \sqrt{\frac{6}{60}}} = -0,84 < 3.$$

Как видим, асимметрия и эксцесс распределения логарифмов содержаний меди в почве незначительны, поскольку отношение значений асимметрии и эксцесса к их стандартным отклонениям значительно меньше трех. Таким образом, распределение меди в изученном примере удовлетворительно согласуется с логнормальным законом, что позволяет использовать величины среднего арифметического, дисперсии и стандартного отклонения логарифмов содержаний меди в качестве оценок параметров распределения при статистических расчетах.

Ниже приводятся примеры вычисления вероятностных пределов колебания содержаний элементов в геохимической совокупности содержаний, больших или меньших, чем интересующее исследователя заданное содержание. Эти операции широко используются при характеристике геохимического

фона и оценке вероятности появления тех или иных аномальных содержаний в геохимической совокупности.

Вычисление пределов колебания содержаний элементов. В практике геохимических исследований часто приходится решать задачу оценки размаха колебания содержаний элемента-индикатора в различных природных объектах.

Выше были рассмотрены основные параметры, характеризующие распределение содержаний элементов (среднее арифметическое, дисперсия, стандартное отклонение), и способы их вычисления. В качестве дополнительной оценки целесообразно вычислить пределы колебаний содержаний элементов с вероятностью 0,01 для граничных значений. Этот параметр, являясь производным от основных параметров распределения, наглядно иллюстрирует дисперсию содержаний интересующих элементов.

При этом используются следующие уравнения:

$$a_{\min}^{\max} = \bar{x} \pm tS \text{ — для нормального закона;}$$

$$\lg a_{\min}^{\max} = \lg \bar{x} \pm tS_{\lg} \text{ — для логнормального закона,}$$

где a_{\max} и a_{\min} — максимальное и минимальное граничные значения содержания данного элемента в выборке, определяемые с заданной вероятностью (или логарифмы содержаний в случае логнормального распределения).

\bar{x} ; $\lg \bar{x}$ — соответственно средние арифметические содержаний и логарифмов содержаний;

S , S_{\lg} — стандартные отклонения содержаний и логарифмов содержаний.

Теоретическое значение коэффициента t для односторонней вероятности 0,01 равна 2,33. Значения t для конечных выборок объемом менее 500 проб, существенно отличающиеся от теоретического, находятся из таблиц критерия Стьюдента, имеющих во всех учебниках математической статистики и теории вероятностей.

Определим размах колебания содержаний меди с односторонней вероятностью 0,01 для граничных значений в приведенной выше совокупности, представляющей распределение ее в контаминированной почве.

Оценками параметров логнормального распределения меди являются $\lg \bar{x} = 2,014$ и $S_{\lg} = 0,326$.

$$\lg a = 2,014 \pm 0,326; t \text{ (для выборки из 60 проб)} = 2,39;$$

$$\lg a_{\max} = 2,014 + 2,39 \cdot 0,326 = 2,014 + 0,779 = 2,793.$$

Из таблицы антилогарифмов находим:

$$a_{\max} = 621 \text{ млн}^{-1};$$

$$\lg a_{\min} = 2,014 - 0,779 = 1,235;$$

$$a_{\min} = 17 \text{ млн}^{-1}$$

размах колебаний 17—621 млн⁻¹.

Таким образом, мы вычислили, что в совокупности, представляющей изученную контаминированную почву на каждую сотню проб, лишь одна-две могут содержать меньше 17 и больше 621 млн⁻¹ меди.

Если задаться значением $t = 3$, то в пределах полученного размаха колебаний практически будут заключены все возможные значения содержаний меди, свойственные данной совокупности.

$$\lg a_{\max} = 2,014 + 3,0 \cdot 0,326 = 2,014 + 0,978 = 2,992;$$

$$a_{\max} = 982 \text{ млн}^{-1} \text{ (т. е. почти 0,1\% меди);}$$

$$\lg a_{\min} = 2,014 - 0,978 = 1,036;$$

$$a_{\min} = 10,9 \approx 11 \text{ млн}^{-1};$$

размах колебаний 11—982 млн⁻¹.

В случае выборок, представляющих геохимический фон, вычисленный размах колебаний может успешно использоваться для выделения аномальных содержаний элемента, не принадлежащих к фоновой совокупности. Например, среднее содержание цинка в водах 330 рек США составляет 18 мкг/л. Оценки параметров логнормального распределения цинка в речных водах в данном случае равны: $\lg \bar{x} = 1,141$; $S_{\lg} = 0,342$; $\lg a_{\max} = 1,141 + 3 \cdot 0,342 = 1,141 + 1,026 = 2,167$; $a_{\max} = 147$ мкг/л. Заметим, что ПДК цинка в питьевой воде составляет (в СССР) 5 мг/л, т. е. 500 мкг/л. Таким образом, в речных водах США максимальный коэффициент концентрации цинка по отношению к ПДК составляет: $K_k = 147/500 = 0,29$.

Опробованные речные воды США лишь условно могут рассматриваться как геохимический фон, поскольку они заметно загрязнены промышленными стоками. Однако и в этом случае значения содержаний цинка, превышающие 147 мкг/л, должны рассматриваться как экстремальные загрязнения, ухудшающие уже установившееся качество речных вод.

Вычисление вероятности появления содержаний, больших (меньших) заданного, производится при помощи интегральной функции Лапласа $\Phi(z)$, таблицы которой также имеются во всех учебниках математической статистики и теории вероятностей. При этом используются следующие формулы:

$$z = \frac{a - \bar{x}}{S}; \quad P_{x > a} = 0,5 - \Phi(z),$$

где a — заданное содержание, интересующее исследователя (или логарифм заданного содержания при логнормальном распределении);

x и S — соответственно оценки среднего арифметического и стандартного отклонений содержаний (или логарифмов содержаний);

$\Phi(z)$ — интегральная функция Лапласа;

$P_{x > a}$ — вероятность появления значений содержаний, больших, чем заданное a .

С помощью интегральной функции Лапласа решается задача выявления аномальных содержаний, вошедших по результатам опробования в ту или

иную геохимическую выборку. С точки зрения математической статистики, аномальным является каждое содержание химического элемента, не принадлежащее к данной геохимической выборке. Присутствие подобных содержаний в геохимической выборке является случайным, и эта случайность может быть однозначно обоснована путем статистического анализа, который в данном случае заключается в оценке вероятности появления аномального содержания в рассматриваемой геохимической совокупности.

В процессе статистического анализа геохимической выборки проверке (в отношении аномальности) должны подвергаться максимальные встреченные значения содержаний, если они отделены от соседнего более низкого содержания существенным разрывом.

Оценка вероятности появления в данной совокупности подозреваемого аномального содержания производится по намеченной ниже схеме. Аномальными считаются пробы, произведение вероятности появления которых на число проб в выборке ($P \cdot N$) значительно меньше единицы.

В качестве примера исследуем выборку, характеризующую распределение содержаний магния в воде 35 пресных озер земного шара.

$\bar{x} = 4,4$ мг/л; $\lg \bar{x} = 0,502$; $S_{\lg} = 0,353$; распределение логнормальное; максимальное содержание магния, имеющееся в выборке, составляет 19 мг/л.

Оценим теоретическую вероятность появления в подобной совокупности содержаний 20 мг/л:

$$\lg 20 = 1,301; \quad z = \frac{1,301 - 0,502}{0,353} = \frac{0,799}{0,353} = 2,26;$$

$$\Phi(z) = 0,4880; \quad P_{x>a} = 0,5 - 0,488 = 0,012.$$

Таким образом, вероятность появления содержаний 20 мг/л магния в совокупности, характеризующей воды пресных озер мира, составляет примерно один случай из ста. Вряд ли такое содержание может быть признано аномальным (даже для конкретной выборки $P \cdot N > 0,4$).

Предположим, что в той же выборке имеется еще одно 36-е значение содержания магния, равное 60 мг/л. Между этим значением и следующим за ним (19 мг/л) существует значительный разрыв, который позволяет предполагать, что содержание 60 мг/л магния является аномальным.

Включение содержания 60 мг/л незначительно изменит величины параметров распределения магния в выборке ($\lg \bar{x} = 0,537$; $S_{\lg} = 0,400$). В этом случае:

$$\lg 60 = 1,778; \quad z = \frac{1,778 - 0,537}{0,400} = \frac{1,241}{0,400} = 3,1;$$

$$\Phi_z = 0,4987; \quad P_{x>a} = 0,5 - 0,4987 = 0,0013; \quad P \cdot N = 0,046 \ll 1.$$

Содержание 60 мг/л магния должно быть признано аномальным. Вероятность его встречи в водах пресных озер является ничтожной.

Сравнение рядов распределения. В практике геохимических исследований часто приходится сравнивать выборки, отобранные по близким типам природ-

ных образований. При этом устанавливается существенность или несущественность различия в средних содержаниях и дисперсиях, которое имеет место в сравниваемых выборках. Без такого сравнения можно ошибочно принять разнородными выборки, различия между которыми являются случайными, незначимыми и, наоборот, оценить как аналогичные выборки, между которыми имеются существенные различия.

Для того чтобы сравнить средние двух выборок, первоначально устанавливают однородность дисперсий S_1^2 и S_2^2 (или S_{1lg}^2 и S_{2lg}^2). Для этого используют так называемый критерий Фишера — F , таблицы критических значений которого для 5 и 1%-ного уровня значимости имеются в учебниках математической статистики и теории вероятностей: $F = S_1^2/S_2^2$, причем в числителе всегда берется большая дисперсия.

Для каждой выборки определяется число степеней свободы, равное числу проб минус единица ($k = N - 1$). Если полученное значение F меньше, чем найденное в таблице для заданного уровня значимости, расхождение между дисперсиями является незначимым. В последнем случае приступают к сравнению средних \bar{x}_1 и \bar{x}_2 (или $\lg \bar{x}_1$ и $\lg \bar{x}_2$). Для этого вычисляют значение критерия Стьюдента, пользуясь выражением

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{N} + \frac{S_2^2}{N}}}$$

Если вычисленное значение t превышает 1,96, то различие между средними считается существенным (что соответствует 5%-ному уровню значимости). В противном случае гипотеза о различии между сравниваемыми средними отвергается.

Доказанное равенство дисперсий и средних обычно принимается как показатель однородности сравниваемых выборок.

В практике до последнего времени отмечаются случаи, когда серьезные теоретические или практические выводы делаются на основании ограниченного количества аналитических данных или даже с использованием единичных определений. При этом исследователь, не учитывая случайный характер используемых им аналитических данных, часто может сделать неправильный или малодостоверный вывод, даже не подозревая, что он совершает ошибку.

Графический способ определения функций и параметров распределения элементов. Кроме описанного выше аналитического метода определения функции и оценок параметров распределения данных геохимических исследований существуют также графические методы, из которых наиболее удобен способ вероятностного трафарета, впервые примененный в геохимии Н. К. Разумовским (рис. 14).

На этом трафарете по оси абсцисс отложены содержания элементов: внизу — в линейном масштабе, а наверху — в логарифмическом. По оси ординат откладываются накопленные относительные частоты, которые получают путем их суммирования последовательно по возрастанию интервала содержаний.

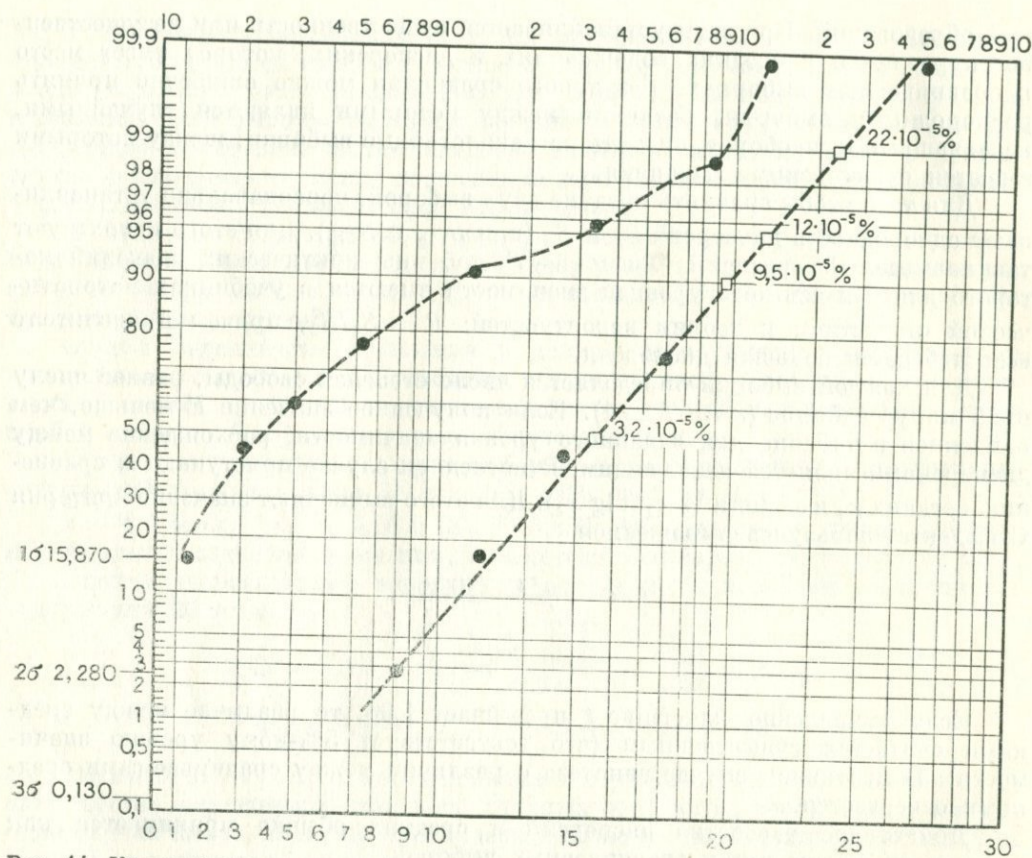


Рис. 14. Кумулятивная кривая распределения вероятностей

Линия, соединяющая отложенные на вероятностном трафарете точки, представляет собой график накопленных частот.

Прямолинейный характер этого графика свидетельствует о нормальном (если содержания отложены в линейном масштабе) или логнормальном (если содержания отложены в логарифмическом масштабе) распределении результатов наблюдений.

После установления функции распределения можно графически определить основные величины параметров распределения: среднее арифметическое \bar{x} и стандартное отклонение S .

Для иллюстрации техники графических построений рассмотрим пример (С. В. Григорян, 1963 г.), характеризующий распределение в гранитах содержания сравнительно легко извлекаемых форм урана, так называемого подвижного урана (табл. 129).

Таблица 129

Распределение урана в гранитах

Интервалы содержа- ний (в арифметиче- ской прогрессии), $n \cdot 10^{-k} \%$	Частоты	Накоплен- ные частоты	Интервалы содержа- ний (в геометриче- ской прогрессии), $n \cdot 10^{-k} \%^*$	Частоты	Накоплен- ные частоты
До 2	16,129	16,129	До 1	2,127	2,127
2—4	25,806	41,935	1—2	13,776	15,903
4—6	16,129	58,064	2—4	24,468	40,371
6—8	17,204	75,268	4—8	32,977	73,348
8—10	10,752	86,020	8—16	21,276	94,624
10—12	5,376	91,396	16—32	4,255	98,879
12—14	1,075	92,471	32—64	1,063	99,942
14—16	2,688	95,159	—	—	—
16—18	2,688	97,847	—	—	—
18—20	1,075	98,922	—	—	—
20—22	1,075	99,997	—	—	—

* Выделение интервалов содержаний в геометрической прогрессии равнозначно выделению интервалов логарифмов содержаний в арифметической прогрессии.

Сумма частостей всех интервалов содержаний (накопленная частость последнего интервала содержаний) равна 100%. Такая нормировка может быть использована для проверки правильности вычислений.

В рассмотренном примере функция распределения содержаний урана согласуется с логнормальным законом, на что указывает прямолинейный характер графика, построенного в логарифмическом масштабе.

По кумулятивным графикам можно помимо функции распределения графически определить также:

а) оценки параметров распределения — среднее арифметическое и стандартное отклонение. В нашем случае среднее арифметическое логарифмов содержаний будет соответствовать точке на графике накопленных частот с ординатой 50%. Величина среднего квадратичного отклонения в масштабе равна абсциссе, соответствующей накопленной частости 84,3% (значение вероятности среднего квадратичного отклонения при одностороннем уровне значимости), минус среднее (отвечает накопленной частости 50%);

б) вероятность появления в данной совокупности содержаний больше заданного определяется по формуле $P = 100 - \alpha$, где α — накопленная частость, соответствующая заданному содержанию.

Поставленная задача имеет прямое отношение к методике определения аномальных концентраций с различными уровнями значимости. Для определения аномальных концентраций по существу следует решить задачу, обратную поставленной выше. Так, например, для определения минимального содержания с 1%-ным односторонним уровнем значимости по кумулятивному графику достаточно отыскать значение абсциссы, соответствующее кумулятивной

частости* 99%, для 5%-ного уровня значимости — кумулятивной частости 95% и т. д.

Для рассмотренного нами примера величины аномальных содержаний урана при 1; 5 и 10%-ном уровнях значимости, как показало графическое определение, равны соответственно $22 \cdot 10^{-5}$; $12 \cdot 10^{-5}$; $9,5 \cdot 10^{-5}$ % (см. рис. 14).

Таким образом, графический метод определения функции и оценок параметров распределения данных наблюдения является весьма простым. По сравнению с описанным выше аналитическим способом графический является менее точным, поэтому первый должен применяться в качестве контрольного, а также при необходимости получения точных значений интересующих величин.

Определение связи между варьирующими величинами. При геохимических исследованиях часто возникает задача определения связи между различными варьирующими величинами, в частности между содержаниями различных элементов в тех или иных геологических образованиях.

Корреляционная зависимость может быть прямолинейной (линейной) или криволинейной. В первом случае изменение одной из исследуемых величин прямо пропорционально изменениям другой. При криволинейной корреляции условие пропорциональной зависимости нарушается, и между связанными случайными величинами устанавливается более сложная зависимость.

Мерой зависимости между случайными величинами x и y является коэффициент корреляции ρ . Однако его использование в качестве меры зависимости оправдано лишь тогда, когда доказано, что случайные величины x и y распределены по одному закону: нормальному или логнормальному. Коэффициент корреляции колеблется от -1 до $+1$. Знак плюс свидетельствует о положительной корреляционной связи, означающей, что возрастание одной из сравниваемых величин сопровождается возрастанием другой. В случае отрицательной корреляционной связи (знак минус) возрастание (убывание) одной из величин сопровождается убыванием (возрастанием) другой. Чем ближе коэффициент корреляции к единице, тем больше сила корреляционной связи между зависимыми величинами.

В практике геохимических исследований в силу ограниченности числа членов выборки вычисляется не истинный коэффициент корреляции ρ , а его приближенное значение r , которое может быть вычислено по формуле

$$r = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{S_x \cdot S_y},$$

где

$$S_x = \sqrt{(\overline{x^2}) - (\bar{x})^2}; \quad S_y = \sqrt{(\overline{y^2}) - (\bar{y})^2}.$$

Приведенная формула применима в случае нормального распределения данных наблюдения. В случае логнормального распределения в указанные формулы вместо значений x_i , \bar{x} , y_i , \bar{y} соответственно входят $\lg x_i$; $\lg \bar{x}$; $\lg y_i$; $\lg \bar{y}$.

* Нужную кумулятивную частость можно определить по формуле $a = 100 - P$, где P — заданный уровень значимости, %.

Таблица 130

Расчет коэффициента корреляции r

Содержание калия x , %	Содержание рубидия y , млн ⁻¹	x^2	y^2	xy
3,3	100	10,89	10 000	330
3,6	250	12,96	62 500	900
3,9	150	15,21	22 500	585
4,1	150	16,81	22 500	615
4,2	300	17,64	90 000	1 260
4,2	350	17,64	122 500	1 470
4,4	450	19,36	202 500	1 980
4,6	150	21,16	22 500	600
4,6	450	21,16	202 500	2 070
4,5	400	20,25	160 000	1 800
5,0	350	25,00	122 500	1 750
5,2	500	27,04	250 000	2 800
51,6	3 600	225,12	1 290 000	16 050
$\bar{x} = \frac{51,6}{12} = 4,3;$	$\bar{y} = \frac{3600}{12} = 300;$	$\bar{x}^2 = \frac{225,12}{12} = 18,76;$	$\bar{y}^2 = \frac{1\,290\,000}{12} = 107\,500;$	
$\frac{xy}{12} = \frac{16050}{12} = 1337,5;$	$S_x = \sqrt{18,76 - 18,49} = \sqrt{0,27} = 0,52;$	$S_y = \sqrt{107\,500 - 90\,000} =$		
$= \sqrt{17\,600} = 132,3;$	$r = \frac{1337,5 - 1290}{0,5 \cdot 132,3} = \frac{47,5}{68,796} = +0,69.$			

В качестве примера рассмотрим вычисление коэффициента корреляции между содержаниями калия и рубидия в трахитах при нормальном их распределении (табл. 130).

После того как вычислен выборочный коэффициент корреляции, нужно оценить его значимость. Это делается по таблицам, содержащим критические значения коэффициента корреляции для различных степеней свободы $f = n - 2$, где n — число проб. Подобные таблицы имеются в приложениях к учебникам и руководствам по математической статистике. Для нашего примера $f = 12 - 2 = 10$.

Табличное критическое значение коэффициента корреляции для 5%-ного уровня значимости при $f = 10$ равно 0,576, что меньше r , вычисленного нами. Следовательно, положительную корреляционную связь содержаний калия и рубидия можно считать доказанной.

Порядковая (ранговая) корреляция. Как известно, при геохимических исследованиях широко применяются полуквалиметрические методы анализа и, в частности, полуквалиметрический спектральный анализ. Данные такого анализа в силу дискретности не подчиняются нормальному (логнормальному) закону, поэтому описанная выше методика к ним обычно не применима.

Таблица 131

Номер пробы	Содержание свинца, %	Порядковый номер		Содержание цинка, %	Порядковый номер		Разность порядковых номеров Δ	Квадрат разности Δ^2
		предварительный	исправленный		предварительный	исправленный		
1	0,01—0,03	4	3	0,03—0,1	8	8,5	5,5	30,25
2	0,03—0,1	9	9	0,03—0,1	9	8,5	0,5	0,25
3	0,03	5	6,5	0,3	11	11	4,5	20,25
4	1,0	12	12	1,0	12	12	0	0
5	0,03	6	6,5	0,03	7	6,5	0	0
6	0,01—0,03	3	3	0,01	3	2,5	0,5	0,25
7	0,1	10	10,5	0,01	4	4	6,5	42,25
8	0,01—0,03	2	3	Не обн.	1	1	2,0	4,0
9	0,03	7	6,5	0,01—0,03	5	5	1,5	2,25
10	0,03	8	6,5	0,03	6	6,5	0	0
11	0,1	11	10,5	0,1	10	10	10,5	0,25
12	0,01	1	1	0,01	2	2,5	1,5	2,25
								$\sum (\Delta)^2 = 102$

Для выяснения корреляционной зависимости между содержаниями различных элементов по данным полуколичественного анализа может быть использована методика вычисления коэффициента так называемой порядковой или ранговой корреляции.

Эта методика отличается простотой вычислений и ее применение не ограничено законом распределения данных наблюдения. Для примера рассмотрим порядок вычисления коэффициента порядковой корреляции между содержаниями свинца и цинка в породах вокруг полиметаллических рудных тел.

Для расчета в графу 1 табл. 131 заносятся номера проб по журналу опробования, в графу 2 — содержание любого из интересующих нас двух элементов (в нашем примере — свинца). Затем в графе 3 пробы нумеруются по возрастанию содержания рассматриваемого элемента (свинца) от 1 (проба с минимальным содержанием элемента) до n , где n — число проб, участвующих в подсчете.

В случае, когда встречаются несколько проб с одинаковым содержанием, что весьма характерно для полуколичественного спектрального анализа, в силу дискретности данных последнего каждой из них присваивается одинаковый порядковый номер, равный среднему арифметическому из предварительных номеров. Например, из приведенных в табл. 131 значений содержания в трех пробах (№ 1, 6, 8) с предварительными порядковыми номерами 2, 3 и 4 отмечается одинаковое содержание (0,01—0,03%) свинца. Среднее арифметическое из них, равное $3(2+3+4)/3$, и будет исправленным порядковым номером каждой из них (графа 4).

Аналогично определяют порядковые номера для другого элемента — цинка (графы 6 и 7). Затем вычисляют разности порядковых номеров (графа 8) и их квадраты (графа 9). Коэффициент порядковой корреляции определяется по формуле

$$r_n = 1 - \frac{6 \sum (\Delta^2)}{n(n^2 - 1)},$$

где $\sum (\Delta^2)$ — сумма квадратов разностей порядковых номеров;
 n — число проб, участвующих в подсчете.

Однако в рассмотренном нами примере имеются повторения содержаний, поэтому формула примет другой вид:

$$r_n = 1 - \frac{6 [\sum (\Delta^2) + T_x + T_y]}{n(n^2 - 1)},$$

где T_x и T_y — соответствующие поправки на повторяющиеся содержания каждого из рассматриваемой пары элементов. Эти поправки определяются выражением

$$T_x = \sum_1^i \frac{t_i^3 - t_i}{12}.$$

В рассматриваемом нами примере для свинца повторение установлено для трех содержаний ($i = 3$): 0,01—0,03 (в трех пробах $t = 3$); 0,03 ($t = 4$); 0,01 ($t = 2$).

$$T_x = \frac{(3^3 - 3) + (4^3 - 4) + (2^3 - 2)}{12} = \frac{94}{12} \approx 8.$$

Для цинка аналогичным способом получим:

$$T_y = \frac{(2^3 - 2) + (2^3 - 2) + (2^3 - 2)}{12} = \frac{18}{12} = 1,5.$$

Величина коэффициента порядковой корреляции для нашего примера с учетом указанных поправок будет равна:

$$r_n = 1 - \frac{6(102 + 8 + 1,5)}{12 \cdot 143} = 1 - 0,39 = +0,61.$$

Оценка значимости корреляционной связи производится по величине суммы квадратов разностей порядковых номеров $\sum (\Delta^2)$ и поправок на повторяемость содержаний.

Критические значения указанной суммы в зависимости от числа проб для 5 и 1%-ных уровней значимости имеются в соответствующих таблицах (с вероятностью 95 и 99%). Если вычисленная сумма меньше нижнего предела

табличных значений, то коэффициент корреляции является значимым и существенно положительным. Если она больше верхнего предела, то коэффициент корреляции свидетельствует о значимой отрицательной связи. В случае, когда сумма находится в интервале табличных значений, корреляционная связь признается несущественной.

Для разобранный примера сумма квадратов разностей порядковых номеров плюс поправки равна 111,5 м. Как видно из таблиц критических значений, эта сумма свидетельствует о существенно положительной корреляционной связи содержания свинца и цинка, но только при 5%-ном уровне значимости, тогда как для 1%-ного уровня значимости эта связь уже не может считаться значимой. Как показывает опыт, при интерпретации данных геохимических исследований 5%-ный уровень значимости (вероятность 95%) вполне приемлем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агрохимическая химия. Под ред. А. Г. Шестакова. М., Сельхозиздат, 1954, 431 с.
2. Адерихин П. Г., Беляев А. Б. Химический состав механических фракций черноземов Центральной области. — «Почвоведение», 1974, № 4, с. 99—109.
3. Адерихин П. Г. Почвы Воронежской области, их генезис, свойства и краткая агропроизводственная характеристика. Изд. Воронежск. ун-та, 1963, 364 с.
4. Акимцов В. В. Содержание микроэлементов в почвах Ростовской области. — В кн.: Агрохимическая характеристика почв СССР. Районы Северного Кавказа. М., 1964, с. 21—26.
5. Акимцов В. В. Микроэлементы и их применение. Ростов-на-Дону, Кн. изд-во, 1962, 53 с.
6. Алёкин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеорологическое изд-во, 1970, 432 с.
7. Алексин Р. М., Гольцов В. Ф., Карпачевский Л. О. О поведении в почвах и распространении в древесной растительности щелочных и щелочноземельных элементов. — «Почвоведение», 1971, № 5, с. 78—83.
8. Алещукин Л. В., Поляков А. И. Геохимические особенности ландшафта конечных моренных гряд Калининской области. — «Научн. докл. высш. школы. Биол. науки», 1969, № 1, с. 114—118.
9. Алещукин Л. В. Некоторые закономерности геохимии меди, никеля и других элементов в почвах и почвообразующих породах Мурманского Заполярья. — «Уч. зап. Моск. гор. пед. ин-та», 1967, № 262, с. 1—15.
10. Акулов К. И., Гурвич Л. С. Республиканская конференция по гигиене воды и санитарной охране водоемов. — «Гигиена и санитария», 1969, № 9, с. 139—141.
11. Алещукин Л. В. Соотношение подвижных форм меди и никеля в почвах Мурманского Заполярья. — В кн.: Микроэлементы и естественные радиоактивности. Вып. I. Петрозаводск, 1965, с. 15—16.
12. Алещукин Л. В. Медь и никель в горно-тундровых почвах Кольского полуострова. — «Науч. докл. высш. школы. Биол. науки», 1964, № 2, с. 187—190.
13. Амарканов С. И. Микроэлементы в некоторых почвах и растениях Башкирского Зауралья. — В кн.: Химизация сельского хозяйства Башкирии. Уфа, 1960, вып. 2, с. 111—116.
14. Ананичев К. В. Проблемы окружающей среды, энергии и природных ресурсов. М., «Прогресс», 1974, 167 с.
15. Арабаджи В. И. Загадки простой воды. М., «Знание», 1973, 93 с.
16. Арутюнян А. А., Асмагулин Т. А. Санитарно-гигиенические вопросы и очередные задачи по охране поверхностных вод от загрязнения в Армянской ССР. — «Труды Ереван. мед. ин-та», 1971, вып. 15, кн. 1, с. 419—422.
17. Ахмедов А. А., Соколов П. П. Микроэлементы в сельском хозяйстве Чечено-Ингушетии. Грозный, Чечено-Ингуш. кн. изд-во, 1965, 56 с.

18. Базилевич Н. И. Лесостепные солоды. М., «Наука», 1967, 98 с.
19. Базилевич Н. И. Геохимия почв содового засоления. М., «Наука», 1965, 351 с.
20. Бамберг К. К. Содержание микроэлементов в растениях Латвийской ССР. — «Иzv. АН ЛатвССР», 1958. № 2 (127), с. 59—64.
21. Берг Л. С. Природа СССР. М., Географгиз, 1955, 496 с.
22. Бершова О. И. Микроэлементы и почвенные организмы. Киев, «Наука и техника», 1964, 261 с.
23. Беус А. А. Геохимия литосферы. М., «Недра», 1972, 296 с.
24. Геохимические поиски эндогенных месторождений редких элементов (на примере тангала). М., «Недра», 1968, 264 с. Авт.: А. А. Беус, В. В. Беренгилова, Л. И. Грабовская и др.
25. Большаков А. Ф., Иванова Е. М. Солонцы, их свойства и мелиорация. — В кн.: Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М., 1974, с. 267—281.
26. Большев Н. Н. Происхождение и свойства почв полупустыни. Изд-во МГУ, 1972, 193 с.
27. Бородин К. А. Санитарно-гигиеническая оценка рек Западной Сибири. — «Научн. труды Омск. ин-та инж. ж.-д. транспорта», 1971, т. 124, № 2, с. 33—37.
28. Бродский А. А. Основы гидрогеохимического метода поисков сульфидных месторождений. М., «Недра», 1964, 250 с.
29. Боровик-Романова Т. Ф., Белова Е. А. Содержания лития в растениях и почве. — В кн.: Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. М., 1974, с. 119—122.
30. Будина Л. П. Каштановые почвы. — В кн.: Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М., 1974, с. 251—259.
31. Будина Л. П., Медведев В. П. Бурые полупустынные почвы. — В кн.: Генезис и классификация полупустынных почв. М., 1965, с. 23—59.
32. Бухтояров А. П. Вопросы гигиены воды и санитарной охраны водоемов в связи с урбанизацией. — «Гигиена и санитария», 1972, № 2, с. 7—10.
33. Вадковская И. В. Содержание макро- и микроэлементов в некоторых видах древесно-кустарниковых растений бассейна Сожа. — «Докл. АН БССР», 1973, т. 17, № 3, с. 272—275.
34. Валяшко М. Г. Закономерности формирования месторождений солей. Изд-во МГУ, 1962, 372 с.
35. Василевская В. Д., Горбачева О. В., Песочина Л. С. Биологический круговорот микроэлементов (В, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo) в тундрах Западного Таймыра. — В кн.: Почвы и растительность мерзлотных районов СССР. Магадан, 1973, с. 357—363.
36. Василевская В. Д., Богатырев Л. Г. Микроэлементы в почвах Западного Таймыра. — «Почвоведение», 1970, № 4, с. 53—59.
37. Василевская В. Д. Никель и медь в почвах Смоленской области. — «Вестн. МГУ. Биология, почвоведение», 1965, № 6, с. 51—61.
38. Василевская В. Д., Тюрюканов А. Н. Микроэлементы в почвах Смоленской области. — В кн.: Почвы дерново-подзолистозной зоны и их рациональное использование на примере Смоленской области. М, 1969, с. 134—151.
39. Вернадский В. И. Избранные труды. Т. IV, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960, 650 с.
40. Вернадский В. И. Проблемы биохимии. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1940, 47 с.
41. Вернадский В. И. Биосфера. Л., Научн. хим.-техн. изд-во, 1926, 146 с.
42. Веригина К. В., Добрицкая Ю. И., Руднева Е. Н. Микроэлементы в некоторых почвах и почвообразующих породах северо-восточной части Архангельской области. — «Почвоведение», 1969, № 9, с. 48—52.
43. Веригина К. В., Журавлева Е. Г. Микроэлементы в почвах и породах области (цинк, кобальт, медь). — В кн.: Микроэлементы в почвах Ярославской области. М., 1962, с. 51—85.
44. Веригина К. В. Цинк, медь, кобальт в почвах Московской области. — В кн.: Микроэлементы в некоторых почвах СССР. М., 1964, с. 27—84.

45. Викторов С. В. Геоботанические методы поисков рудных месторождений. — В кн.: Геохимические поиски рудных месторождений в СССР. М., 1957, с. 300—302.
46. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957, 237 с.
47. Виноградов А. П. Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и средой. — В кн.: Микроэлементы в жизни растений и животных. М., 1952, с. 7—20.
48. Виноградов Б. В. Растительные индикаторы и их использование при изучении природных ресурсов. М., «Высшая школа», 1964, 328 с.
49. Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. Л., Изд-во АН СССР, 1932, 67 с.
50. Виноградова Х. Г. Молибден и его биологическая роль. — В кн.: Микроэлементы в жизни растений и животных. М., 1952, с. 515—538.
51. Власюк П. А. Биологические элементы в жизнедеятельности растений. Киев, «Наукова думка», 1969, 516 с.
52. Войнар А. О. Микроэлементы в живой природе. М., «Высшая школа», 1962, 94 с.
53. Войнар А. О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М., «Высшая школа», 1960, 544 с.
54. Возбуждая А. Е. Химия почвы. М., «Высшая школа», 1968, 426 с.
55. Воронцов А. И., Харитонов Н. З. Охрана природы. М., «Высшая школа», 1974, 359 с.
56. Вульфсон В. И. Свободный кислород и углекислый газ во внешних сферах Земли. — «Изв. вузов. Геология и разведка», 1963, № 6, с. 112—124.
57. Гаркуша И. Ф., Яцюк М. М. Почвоведение с основами геологии. М., «Колос», 1969, 399 с.
58. Гаррелс Р., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. М., «Мир», 1974, 273 с.
59. Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. М.—Л., Сельхозгиз, 1933, 205 с.
60. Геохимическая характеристика литогенеза ландшафтов Белорусского полесья. Под ред. К. И. Лукашева. Минск, «Наука и техника», 1968, 320 с.
61. Герасимов И. П. Субтропические и тропические почвы Индии. — В кн.: Генезис и география почв зарубежных стран по исследованиям советских географов. М., 1974, с. 21—40.
62. Герасимов И. П. О почвах сухой и влажной зон тропического острова Шри Ланка. — В кн.: Генезис и география почв зарубежных стран по исследованиям советских географов. М., 1974, с. 41—53.
63. Герасимов И. П. Черные субтропические почвы Уругвая. — В кн.: Генезис и география почв зарубежных стран по исследованиям советских географов. М., 1974, с. 122—135.
64. Геохимия ландшафтов и поиски полезных ископаемых на Южном Урале. М., Изд-во МГУ, 1964, 182 с. Авт.: М. А. Глазовская, А. А. Макунина, И. А. Павленко и др.
65. Глинка К. Д. Почвоведение. М.—Л., Сельхозгиз, 1932, 598 с.
66. Глухов В. Н. Индустрия и природа. — «Природа», 1971, № 9, с. 29—35.
67. Говоренков Б. Ф. Круговорот элементов между растительностью и почвой в сосняке и лиственничнике на Карельском перешейке. — В кн.: География, генезис и плодородие почв. Вып. V. Л., 1972, с. 103—129.
68. Голева Г. А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М., «Недра», 1968, 280 с.
69. Голубев И. М. Микроэлементы — иод, цинк, медь, молибден, кобальт и бор в почвах, растениях и водах Чувашской АССР. — «Научн. работы Саратов. с.-х. ин-та», 1973, вып. 27, с. 46—49.
70. Голубев И. Ф. Почвоведение с основами геоботаники. М., «Колос», 1970, 440 с.
71. Горский Н. Н. Вода — чудо природы. М., Изд-во АН СССР, 1962, 220 с.
72. Грабаров П. Г., Харитонов А. Ф. Содержание микроэлементов в почвах освоенных целинных земель Казахстана. — «Изв. АН КазССР. Сер. биол.», 1974, № 3, с. 20—25.

73. Грабаров П. Г., Котин П. И., Солодовникова Е. А. Медь, цинк, марганец, кобальт, молибден и бор в почвах Уральской области. — В кн.: *Агрохимическая характеристика почв Казахстана*. Алма-Ата, 1970, с. 113—135.
74. Грабаров П. Г. Поглощение меди, цинка, марганца, бора и молибдена сельскохозяйственными культурами в Целиноградской области. — В кн.: *Агрохимическая характеристика почв Казахстана*. Алма-Ата, 1970, с. 54—67.
75. Грабаров П. Г. Содержание титана в почвах Казахской ССР и поглощение его растениями. — В кн.: *Агрохимическая характеристика почв Казахстана*. Алма-Ата, 1970, с. 69—75.
76. Грабовская Л. И., Астрахан Ф. И. Биогеохимические и геоботанические исследования при поисках редкометалльных месторождений. — В кн.: *Геология м-ний редких элементов*. Вып. 19. 1963, 63 с.
77. Грибовская И. Ф., Летунова С. В., Романова С. И. Микроэлементы в органах бобовых растений. — *«Агрохимия»*, 1968, № 3, с. 81—87.
78. Грушко Я. М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах. М., *«Медицина»*, 1972, 164 с.
79. Гусев М. И., Челиков К. Н. Экспериментальные данные к гигиеническому обоснованию предельно допустимой концентрации амиленов (пентенов) в атмосферном воздухе. — *«Гигиена и санитария»*, 1963, № 5, 21 с.
80. Даербаяев А. А. Микроэлементы в солонцах Омской области. — *«Почвоведение»*, 1973, № 12, с. 18—22.
81. Даутов Р. К., Минобаев В. Г. Значение микроэлементов в сельском хозяйстве Татарии. Казань, Таткиноиздат, 1964, 40 с.
82. Данилов В. Б. К вопросу о биологическом действии малых концентраций карбофоса при ингаляционном поступлении его в организм. — В кн.: *Материалы II Республиканской конференции паталогоанатомов Узбекистана*. Ташкент, 1966, с. 24—29.
83. Дворников А. Г. Некоторые черты ртутьсодержащих углей восточного Донбасса (район Ростова). — *«Докл. АН СССР»*, 1967, т. 172, с. 199—202.
84. Дворникова Л. Д. Микроэлементы в дерново-подзолистых почвах центральной части южнотаежной подзоны. — *Вестн. ЛГУ*, 1974, вып. 2, с. 114—122.
85. Детри Ж. Атмосфера должна быть чистой. М., *«Прогресс»*, 1973, 379 с.
86. Денисов И. А. Основы почвоведения и земледелия в тропиках. М., *«Колос»*, 1971, 256 с.
87. Бор, медь, марганец, никель, стронций и барий в почвах и растениях плато Устюрт. — *«Докл. Всесоюз. акад. с.-х. наук»*, 1972, № 11, с. 4—6. Авт.: До Ван Ан, Т. Ф. Боровик-Романова, В. В. Ковальский, Н. И. Махова.
88. Добрицкая Ю. И. Некоторые закономерности распространения ванадия в различных типах почв. — *«Почвоведение»*, 1972, № 9, с. 51—61.
89. Добрицкая Ю. И. Содержание марганца в почвах и породах области. — В кн.: *Микроэлементы в почвах Ярославской области*. М., 1962, с. 119—131.
90. Добрицкая Ю. И. Содержание молибдена в почвах и породах области. — В кн.: *Микроэлементы в почвах Ярославской области*. М., 1962, с. 86—119.
91. Добровольский В. В., Алещукин Л. В., Ржаксинская М. В. О некоторых особенностях распределения микроэлементов в системе почва — растения в ландшафтах Подмосковья. — В кн.: *Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине*. М., 1974, с. 173—175.
92. Добровольский В. В. Почвы Кении, Танзании и Уганды и их географические особенности. — В кн.: *Геохимия тропических и субтропических почв и ландшафтов*. М., 1973, с. 5—114.
93. Добровольский В. В. Почвы Килиманджаро (Восточная Африка). — *«Науч. докл. высш. школы. Биол. науки»*, 1970, № 6, с. 108—113.
94. Добровольский В. В. География почв с основами почвоведения. М., *«Просвещение»*, 1968, 350 с.
95. Добровольский В. В. Гипергенез четвертичного периода. М., *«Недра»*, 1966, 212 с.
96. Добровольский В. В. Ландшафтно-геохимические особенности Кольского полуострова и их значение для поисковых работ. — *«Сов. геология»*, 1964, № 3, с. 81—93.

97. Добровольский О. К., Зайцева С. Н. Микроэлементы в системе почва — растения. — В кн.: Применение микроэлементов в сельском хозяйстве юга Украины. Одесса, 1972, с. 12—19.
98. Добровольский В. В. Типоморфные зональные проявления гипергенеза и их геохимическое значение. — В кн.: Геологические результаты прикладной геохимии и геофизики. Раздел I. М., 1960, с. 86—94.
99. Долобовская С. А. Содержание микроэлементов в почвах Придонецких боров. — «Почвоведение», 1970, № 2, с. 56—57.
100. Докучаев В. В. Избранные сочинения. Т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1950, 441 с.
101. Дробков А. А. Микроэлементы и естественные радиоактивные элементы в жизни растений и животных. М., Изд-во АН СССР, 1958, 208 с.
102. Дубиковский Г. П. Характеристика содержания микроэлементов в дерново-подзолистых почвах БССР. — «Труды Белорус. НИИ почвоведения и агрохимии», 1971, вып. 8, с. 78—80.
103. Дубровская Ф. И. К вопросу изучения загрязнения атмосферного воздуха выбросами производства синтетических жирных кислот и спиртов. — «Гигиена и санитария», 1961, № 1, с. 12—14.
104. Дьера Д., Зырин И. Г. Особенности динамики марганца, кобальта, меди, цинка и молибдена в системе почва — растения. — «Агрохимия», 1965, № 2, с. 87—97.
105. Девис С. Р., де Уист. Гидрогеология. Т. II. М., «Мир», 1970, 250 с.
106. Ездакова Л. А. К вопросу о влиянии состава почвы на накопление растениями некоторых элементов. — «Труды Узб. ун-та. Нов. сер.», 1958, вып. 84, с. 25—32.
107. Елькина Д. М. Содержание Cu, Zn и Co в почвах и хвое сосны в различных типах сосняков Мещерской низменности. — «Лесоведение», 1972, № 4, с. 30—40.
108. Ермоленко Н. Ф. Микроэлементы и коллоиды почв. Минск, «Наука и техника», 1966, 320 с.
109. Ефимов В. И. Микроэлементы в торфяных почвах. — «Зап. Ленинград. с.-х. ин-та», 1972, т. 192, с. 10—17.
110. Ефимова Л. И. Содержание валовых и подвижных форм меди и никеля в некоторых почвах Ставрополя. — «Научн. труды Ставропольск. с.-х. ин-та», 1973, т. 3, вып. 36, с. 101—103.
111. Жбанова К. И., Жбанов Э. Ф. Геоботанические наблюдения на двух рудопоявлениях в Восточной Сибири. — «Геохимия», 1960, № 10, с. 1261—1265.
112. Жбанов Э. Ф., Жбанова К. И., Храмовских С. В. О соотношении содержания бария и стронция в золе растений, произрастающих над различными горными породами. — В кн.: Микроэлементы в Сибири. Вып. 9. 1974, с. 45—48.
113. Загубина Е. А. Микроэлементы в почвах под лесом и в лесных породах некоторых лесхозов Саратовской области. — «Научн. работы Саратов. с.-х. ин-та», 1973, вып. 27, с. 43—45.
114. Зайцев Б. Д. Почвоведение. М., «Лесная промышленность», 1965, 368 с.
115. Заугольников С. Д., Коганов М. М. Охрана биосферы от вредных химических веществ. — «Природа», 1970, № 8, с. 24—27.
116. Захаров Е. П., Захарова Г. М. О геохимической экологии и тератологии растений, произрастающих на кобальтовых и кобальто-медных месторождениях Центральной Тувы. — В кн.: Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. М., 1974, с. 140—145.
117. Зборщук Ю. И., Зырин Н. Г. Среднее содержание В, Mn, Co, Cu, Zn, Mo и J в почвах европейской части СССР. — «Агрохимия», 1974, № 3, с. 88—94.
118. Зонн С. В., Шишов Л. Л. О составе и свойствах некоторых почв Колумбии. — В кн.: Генезис и география почв зарубежных стран по исследованиям советских географов. М., 1974, с. 103—121.
119. Зонн С. В. Введение в изучение почв субтропиков и тропиков. М., Изд-во Ун-та дружбы народов им. Патриса Лумумбы, т. I, 1969, 242 с.; т. II, 1970, 343 с.
120. Зонн С. В., Карпачевский Л. О. Лесные почвы Камчатки. М., Изд-во АН СССР, 1963, 254 с.
121. Зуева К. Г. Бурые горно-лесные почвы на граносиенитах (Зап. Саяны). — «Почвоведение», 1973, № 1, с. 43—55.

122. Радиоактивность атмосферного воздуха и некоторых продуктов питания в Москве в 1971—1972 г. — «Гигиена и санитария», 1975, № 3, с. 53—55. Авт.: А. С. Зыкова, С. Л. Телушкина, Г. П. Ефремова, Г. А. Кузнецова.
123. Зырин Н. Г., Симонов В. Д. Микроэлементы в почвах Западной Грузии. — «Вестн. МГУ. Биология, почвоведение», 1971, № 6, с. 69—76.
124. Зырин Н. Г. Картирование содержания микроэлементов в почвах. — «Агрохимия», 1968, № 1, с. 84—90.
125. Зырин Н. Г. Распределение и варьирование содержаний микроэлементов в почвах Русской равнины. — «Почвоведение», 1963, № 7, с. 78—87.
126. Иванов В. В. Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях. М., «Недра», 1966, 362 с.
127. Иванов В. Ф. Содержание Те, Мп, Тi, В, Си, Сг в листьях плодовых культур, произрастающих на степных солонцовых почвах Крыма. — «Агрохимия», 1972, № 1, с. 117—122.
128. Иванов Д. И. Содержание щелочных и щелочноземельных элементов в почвах. — «Почвоведение», 1954, № 2, с. 32—45.
129. Солонцы. — В кн.: Генезис и классификация полупустынных почв. М., 1966, с. 73—117. Авт.: Е. И. Иванова, Л. П. Будина, В. П. Медведев и др.
130. Ивашев П. В., Бардюк В. В. Ландшафтно-геохимическое исследование на рудных месторождениях юга Дальнего Востока. Л., «Наука», 1970, 139 с.
131. Ильин В. Б. Первичный почвообразовательный процесс и микроэлементы. — «Почвоведение», 1974, № 6, с. 89—96.
132. Использование и охрана природных ресурсов. М., «Прогресс», 1972, 295 с.
133. Карасик М. А., Василевская А. Е., Петров В. Я. Распространение ртути в углях Центрального и Донецк-Макеевского районов Донецкого бассейна (на укр. яз.). — «Геол. журн.», 1962, т. 22 (2), с. 53—61.
134. Касибород Н. Р. О гигиеническом значении малых концентраций диэтиламина в атмосферном воздухе. — «Гигиена и санитария», 1968, № 1, с. 10—11.
135. Катамыов М. В. Микроэлементы и микроудобрения. М.—Л., «Химия», 1965, 330 с.
136. Кветкина А. А., Швандер Г. А. Варьирование содержаний макро- и микроэлементов в почве Алма-Атинской области. — «Агрохимия», 1971, № 4, с. 93—99.
137. Келлер Б. А. Жизнь растений. М., «Рабочая Москва», 1936, 48 с.
138. Ковалевский А. Л. К биогеохимическим поискам молибдена. — «Геология и геофизика», 1969, № 9, с. 124—126.
139. Ковалевский А. Л. Естественные радиоактивные элементы в растениях Сибири. Улан-Удэ, Кн. изд-во, 1966, 96 с.
140. Ковальский В. В., Летунова С. В. Геохимическая экология микроорганизмов. — «Труды Биохим. лаб. АН СССР», 1974, № 13, с. 3—56.
141. Ковальский В. В. Биохимические пути приспособляемости организмов к условиям геохимической среды. — В кн.: Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. М., 1974, с. 18—28.
142. Ковальский В. В. Регионы биосферы — основа биогеохимического районирования. — В кн.: Биосфера и ее ресурсы. М., 1971, с. 90—131.
143. Микроэлементы в растениях и кормах. М., «Колос», 1971, 235 с. Авт.: В. В. Ковальский, Ю. И. Раецкая, Т. И. Грачева и др.
144. Ковальский В. В., Андрианова Г. А. Микроэлементы в почвах СССР. М., «Наука», 1970, 179 с.
145. Ковальский В. В. Биогеохимические провинции СССР и методы их изучения. — «Труды Биохим. лаб. АН СССР», 1960, № 11, с. 8—32.
146. Ковда В. А. Почвенные ресурсы планеты. — «Природа», 1974, № 8, с. 2—12.
147. Ковда В. А. Основы учения о почвах. Кн. I, II. М., «Наука», 1973, 447 с., 468 с.
148. Ковда В. А., Якушевская И. В., Тюрюканов А. Е. Микроэлементы в почвах Советского Союза. Изд-во МГУ, 1959, 67 с.
149. Ковда В. А. Солончаки и солонцы. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1967, 245 с.
150. Колесникова Т. Х., Коновалов Г. С. Содержание брома и иода

в воде главнейших рек Советского Союза. — «Гидрохимические материалы», 1966, т. 42, с. 70—83.

151. Колесникова Т. Х., Коновалов Г. С. Вынос Вг, I, Zn, Cu, растворенных в воде рек СССР. — «Гидрохимические материалы», 1966, т. 42, с. 85—93.

152. Колодяжная А. А. Режим химического состава атмосферных осадков и их метаморфизация в зоне аэрации. М., Изд-во АН СССР, 1963, 167 с.

153. Коновалов Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. Микроэлементы в воде и во взвешенных веществах рек азиатской территории СССР. — «Гидрохимические материалы», 1966, т. 42, с. 112—123.

154. Коновалов Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. Редкие и рассеянные элементы (микроэлементы) в воде и во взвешенных веществах рек европейской территории СССР. — «Гидрохимические материалы», 1966, т. 42, с. 94—110.

155. Копаева М. Г., Шеглоб Д. И. Содержание и распределение микроэлементов в почвах солонцового ряда ЦЧО. — В кн.: География и плодородие почв. Воронеж, 1973, с. 39—49.

156. Корбут Г. А. Содержание микроэлементов в почвах северной части Центральной правобережной лесостепи Украинской ССР. — «Научн. труды УСХА», 1973, вып. 11, с. 12—19.

157. Костиков Д. И. Микроэлементы в почвах Зейско-Бурейской равнины. — «Труды Благовещен. с.-х. ин-та», 1971, т. 6, вып. 2, с. 106—109.

158. Котин Н. И. Некоторые особенности солонцов подзоны светло-каштановых почв Центрального Казахстана. — «Почвоведение», 1963, № 10, с. 23—33.

159. Кочуров Б. И. Микроэлементы в почвах и растениях на юге Минусинской впадины. — В кн.: Микроэлементы в биосфере и их применение в сельском хозяйстве и медицине Сибири и Дальнего Востока. Улан-Удэ, 1973, с. 83—90.

160. Крайнов С. Р. Гидрогеохимический метод поисков месторождений бора. М., «Недра», 1964, 174 с.

161. Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М., «Недра», 1973, 277 с.

162. Круглова Е. К., Дехкамходжаева С. Х. Картограммы микроэлементов в почвах Каршинской степи. — «Хлопководство», 1970, № 2, с. 39—41.

163. Крупеников И. В. Черноземы Молдавии. Кишинев, «Карта Молдовеныяка», 1967, 427 с.

164. Крупеников И. А., Стрижова Г. Н. Закономерности распределения микроэлементов в почвах Молдавии. — В кн.: Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Улан-Удэ, 1966, с. 99—101.

165. Крым И. А. Микроэлементы в подзолистых тяжелосуглинистых почвах Ленинградской области. — «Почвоведение», 1971, № 5, с. 128—132.

166. Кист А. А. Биологическая роль химических элементов и периодический закон. Изд-во Ташкент. фил. АН СССР, 1973, 68 с.

167. Кузьмин В. А. О горных почвах Прибайкалья. — «Почвоведение», 1973, № 9, с. 11—20.

168. Кузьмина И. В. Литондикационные исследования в Северо-Западной Карелии. «БМОИП, отд. геол.», 1971, т. 46, № 1, с. 152—153.

169. Лобова Е. П. Почвы пустынной зоны СССР. М., Изд-во АН СССР, 1960, 365 с.

170. Лепилин О. М., Кульчева В. А., Сергеева А. Г. Микроэлементы в растениеводстве. Куйбышев, Кн. изд-во, 1965, 54 с.

171. Лепилин С. М. Вторичные ореолы рассеяния бериллия в рыхлых породах и почвах. — В кн.: Литохим. поиски рудн. м-ний. Алма-Ата, 1972, с. 312—315.

172. Лебедева И. И., Семина Е. В. Черноземы. — В кн.: Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М., 1974, с. 163—188.

173. Литвак П. В., Комаров Ф. С. Исследования содержания микроэлементов в лесных и примыкающих к ним полевых почвах, в хвое и подстилке. — «Научн. труды УСХА», 1973, вып. 114, с. 26—31.

174. Львович М. И. Основные пути использования и охраны водных ресурсов в перспективе. — «Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», 1972, т. 17, № 2, с. 127—134.

175. Ломононов С. П. Микроэлементы в некоторых почвах земледельческой территории Алжира. — «Почвоведение», 1973, № 4, с. 34—39.
176. Ломононов С. П., Деревицкий А. В. О бурых горно-лесных почвах Алжира. — «Почвоведение», 1973, № 8, с. 26—31.
177. Лось Л. И., Забучина Е. А., Самсонова А. С. Содержание бария и брома в почвах, воде и пищевых продуктах некоторых районов Саратовской области в связи с эндемическим увеличением щитовидной железы. — «Научн. работы Саратов. с.-х. ин-та», 1973, вып. 27, с. 136—144.
178. Лукашев К. И., Вадковская И. В. Биосфера и биогеохимические провинции. Минск, «Наука и техника», 1973, 239 с.
179. Лукашев К. И., Петухова Н. Н. Химические элементы в почвах. Минск, «Наука и техника», 1970, 230 с.
180. Лукашев К. И. Очерки по геохимии гипергенеза. Минск, Изд-во АН БССР, 1963, 446 с.
181. Макеев О. В. Микроэлементы в почвах Сибири и Дальнего Востока. М., «Наука», 1973, 151 с.
182. Макеев О. В., Ивашевская О. А., Кузьменкова А. С. Микроэлементы в почвах и почвообразующих породах Юго-Восточного Забайкалья. — В кн.: Микроэлементы в биосфере и медицине Сибири и Дальнего Востока. Улан-Удэ, 1973, с. 64—70.
183. Максимов Н. А. Краткий курс физиологии растений. М., Сельхозгиз, 1952, 544 с.
184. Макунина А. А., Сорокина Е. П., Бучковский Э. С. Вторичные ореолы рассеяния медно-кобальтового месторождения на Южном Урале. — «Вопросы географии», сб. 59, 1962, с. 15—28.
185. Маленев Ф. Е. Микроэлементы и фитопатология. Л.—М., Сельхозиздат, 1961, 120 с.
186. Биогеохимические провинции с повышенным содержанием марганца, кобальта, меди и других микроэлементов в почвах и растениях Кедибекского р-на Азербайджанской ССР. — В кн.: Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Улан-Удэ, 1966, с. 35—36. Авт.: Д. П. Малюга, А. И. Макарова, Н. Н. Мохова, А. Х. Ниязов.
187. Малюга Д. П. Биогеохимический метод поиска рудных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963, 264 с.
188. Малюга Д. П. К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере. — «Труды Биогеохим. лаб. АН СССР», вып. 8, 1946, с. 73—142.
189. Махмудов Х. Х. Микроэлементы в почвах и растениях Прибалхашья. — «Вестн. с.-х. наук», 1972, № 11, с. 119—122.
190. Методические указания по геологической съемке масштаба 1 : 50 000. Вып. 11. Л., «Недра», 1972, 280 с. Авт.: С. Е. Белякова, Н. Н. Васильева, Л. И. Грабовская и др.
191. Методические указания по геологической съемке масштаба 1 : 50 000. Вып. 10. Л., «Недра», 1970, 350 с.
192. Медведь Л. И., Каган Ю. С. Гигиеническое значение химизации сельского хозяйства. — В кн.: Введение в гигиену. М., 1966, с. 219—225.
193. Микроэлементы в Карелии. Л., «Наука», 1973, 285 с. Авт.: М. А. Тойкка, Е. М. Перевозчикова, Т. И. Левкина и др.
194. Микроэлементы в почвах Советского Союза. Под ред. В. А. Ковды, Н. Г. Зырина. Вып. 1. Изд-во МГУ, 281 с.
195. Микроэлементы в почвах УССР. Под ред. П. А. Власюка. Киев, «Наукова думка», 1964, 294 с.
196. Мишина Н. Г. Целинные и орошаемые почвы сероземной и пустынной зон Средней Азии. — В кн.: Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М., 1974, с. 283—304.
197. Мирзаева К. Х. Литий, рубидий, цезий в сероземах, лёссовидных породах, растениях, водах некоторых районов Узбекистана. — «Научн. труды Ташкент, ун-та», 1972, вып. 398, с. 251—255.
198. Мицкевич Б. Ф. Геохимические ландшафты Украинского щита (на укр.-яз.). Киев, «Наукова думка», 1971, 174 с.

199. Молчанова И. В., Куликов Н. В. Радиоактивные изотопы в системе почва — растения. М., Атомиздат, 1972, 86 с.
200. Мишустин Е. Н. Микроорганизмы и плодородие почв. М., Изд-во АН СССР, 1956, 246 с.
201. Мнацаканян А. В. Материалы к обоснованию предельно допустимой концентрации хлоропрена в атмосферном воздухе. — «Гигиена и санитария», 1964, № 9, с. 12—14.
202. Найштейн С. Я., Вашкулат Н. П., Никула Р. Г. Возможности загрязнения почв населенных мест твердыми промышленными отходами. — «Гигиена и санитария», 1975, № 1, с. 33—36.
203. Небольсин А. И., Небольсина З. П. О взаимосвязи между содержанием микроэлементов в растениях и дерново-подзолистых почвах. — «Агрохимия», 1964, № 6, с. 117—122.
204. Несветайлова Н. Г. Геоботанические исследования при поисках рудных месторождений. — В кн.: Геоботанические методы при геологических исследованиях. М., 1955, с. 118—134.
205. Нечаев Г. А., Боровицкий В. П. Опыт поисков молибдена в условиях сплошной многолетней мерзлоты Бурятской АССР. — «Труды Межвед. совещ. по гидрогеохим. методу поисков рудн. м-ний», 1962, с. 137—141.
206. Динамика радиоактивных выпадений за 7 лет (1959—1965 гг.). — «Гигиена и санитария», 1968, № 11, с. 25—27. Авт.: Ю. В. Новиков и др.
207. Ногина Н. А. Почвы Забайкалья. М., «Наука», 1964, 314 с.
208. Ногина Н. А., Уфимцева К. А. Почвы Бурят-Монголии и их производственная характеристика. Ула-Удэ, Кн. изд-во, 1958, 12 с.
209. Нурмагомбетов К. О. Микроэлементы и микроудобрения. Алма-Ата, Казсельхозгиз, 1964, 63 с.
210. Обухов А. И. Содержание и распределение микроэлементов в почвах сухой тропической зоны Бирмы. — «Почвоведение», 1967, № 2, с. 93—102.
211. Обухова З. Д., Дорожина А. Ф. Содержание марганца, иода, кобальта, меди и цинка в почвах Тогуз-Троуской котловины. — В кн.: Микроэлементы в животноводстве и растениеводстве. Вып. 12, 1973, с. 87—92.
212. Окунцов Л. П. Содержание микроэлементов в почвах различных зон Амурской области. — В кн.: Борьба с болезнями животных на Дальнем Востоке. Благовещенск, 1974, с. 110—114.
213. Онииани О. Г. Агрохимическая характеристика желтоземов. — В кн.: Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М., 1974, с. 328—337.
214. Опендендер И. В., Бейшеева Б., Фатьянов А. С. Медь, цинк, марганец, молибден и кобальт в черноземных почвах Горьковской области. — «Труды Горьков. с.-х. ин-та», 1972, т. 49, с. 4—15.
215. Орлов А. Я., Орлова Л. П. Содержание микроэлементов в почве и хвое основных типов сосновых лесов южной тайги. — «Агрохимия», 1966, № 4, с. 86—97.
216. Парибок Т. А., Алексеева-Попова Н. В. Микроэлементы в растениях тундры. — «Растит. ресурсы», 1967, т. 3, вып. 1, с. 28—39.
217. Парибок Т. А., Алексеева-Попова Н. В., Норин Б. Н. Содержание микроэлементов в растениях лесотундры. — «Ботан. журн.», 1967, т. 52, № 1, с. 13—22.
218. Пейве Я. В. Микроэлементы и их значение в сельском хозяйстве. М., Сельхозгиз, 1961, 63 с.
219. Пейве Я. В. Микроэлементы и ферменты. Рига, Изд-во ЛатвССР, 1960, 136 с.
220. Пеньков О. Г. Состав воднорастворимых солей в растениях засоленных почв Арало-Каспийской низменности. — «Почвоведение», 1970, № 4, с. 124—127.
221. Переврзева Л. К. Содержание бора и марганца в почвах, оросительной воде, хлопчатнике Ферганской долины. — В кн.: Вопросы химии и физики почв в свете их генезиса и повышенной производительной способности. Ташкент, 1966, с. 344—351.
222. Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., «Недра», 1972, 287 с.
223. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М., «Высшая школа», 1966, 392 с.

224. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М., «Недра», 1965, 272 с.
225. Петербургский А. В., Праздников Р. В. Содержание Zn, Cu, Mn и Co в черноземах лесостепной части Куйбышевской обл. — «Докл. ТСХА», 1974, вып. 169, с. 40—45.
226. Петербургский А. В. Обменное поглощение в почвах и усвоение растениями питательных веществ. М., «Высшая школа», 1959, 251 с.
227. Петрайчук Д. И. Микроэлементы в сельском хозяйстве. Фрунзе, Киргизгосиздат, 1963, 68 с.
228. Петрунина Н. С. Геохимическая экология растений в провинциях с избытком содержания микроэлементов (никеля, кобальта, меди, молибдена, свинца, цинка). — «Труды Биогеохим. лаб. АН СССР», 1974, № 13, с. 57—117.
229. Петрунина Н. С. Микроэлементы и болезни сельскохозяйственных растений. — В кн.: Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. М., 1974, с. 123—132.
230. Петухова Э. В. Некоторые особенности поступления ^{90}Sr и ^{137}Cs с пищевым рационом городскому населению в 1966—1971 г. — «Гигиена и санитария», 1974, № 9, с. 38—42.
231. Писемский Г. В. Поведение редких элементов в подземных водах и почвах щелочного массива. — «Труды Центр. н.-и. горноразведочн. ин-та», 1960, вып. 37, с. 175—194.
232. Питьева К. Е. Основы региональной геохимии подземных вод. М., Изд-во МГУ, 1969, 207 с.
233. Покровская С. Ф. Влияние загрязнения воздуха на растения. М., Изд-во Всесоюз. н.-и. ин-та информ. и техн.-эконом. исслед. по сельск. хоз-ву, 1973, 52 с.
234. Поликарпочкин В. В., Поликарпочкина Р. Т. Биогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых. М., «Наука», 1964, 106 с.
235. Польшов В. Б. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1956, 751 с.
236. Польшов В. Б. Географические работы. М., Географгиз, 1952, 400 с.
237. Поскотин Д. Л. Геохимические поиски цветных металлов по вторичным ореолам. «Изв. высш. учебн. завед. Геол. и разведка», 1964, № 8, с. 67—73.
238. Прасолов Л. И. География и площадь распространения типов почв. — «Почвоведение», 1945, № 3—4, с. 138—142.
239. Прасолов Л. И. Чернозем как тип почвообразования. — В кн.: Почвы СССР. М., 1939, 42 с.
240. Почвы Ленинградской области. Лениздат, 1973, 344 с. Авт.: В. А. Пестряков, Т. А. Рожнова, А. И. Пантюхин и др.
241. Приянишников Д. И. Избранные сочинения. М., Сельхозгиз, т. I, 1952, 735 с.; т. II, 1953, 712 с.
242. Путро Л. К., Досмухамедов Т. Х. Влияние ветровой эрозии на элементы плодородия почв Павлодарской области. — В кн.: Агрохимическая характеристика почв Казахстана. Алма-Ата, 1970, с. 153—159.
243. Ремезов Н. П., Макаров В. Т. Почвоведение с основами земледелия. Изд-во МГУ, 1963, 476 с.
244. Роде А. А., Смирнов В. Н. Почвоведение. М., «Высшая школа», 1972, 480 с.
245. Родин Л. Е., Базилевич Н. И. Динамика органического вещества и биологический круговорот элементов и азота в основных типах растительности земного шара. М.—Л., «Наука», 1965, 253 с.
246. Розанов Б. Г. Роль почвообразующих пород в географии и плодородии почв западной части Смоленской области. — В кн.: Почвы дерново-подзолистой зоны и их рациональное использование на примере Смоленской области. Изд-во МГУ, 1969, с. 13—24.
247. Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Химическое строение земной коры. — «Геохимия», 1967, № 11, с. 1285—1309.
248. Рудин В. Д. Среднее содержание кобальта, меди, марганца и молибдена в растениях Ставропольского края. — В кн.: Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Улан-Удэ, 1966, с. 170—172.

249. Рудин В. Д. Микроэлементы в сельском хозяйстве. Ставрополь, Кн. изд-во, 1961, 68 с.
250. Сабинин Д. А. Физиологические особенности питания растений. М., Изд-во АН СССР, 1955, 512 с.
251. Саэт Ю. Е., Игумнов Н. Я., Несвижская Н. И. Геохимические поиски эндогенных месторождений бора. М., «Наука», 1973, 136 с.
252. Самойлова Е. М., Титкова Н. Ф. Дерново-подзолистые почвы западной части Смоленской области. — В кн.: Почвы дерново-подзолистой зоны и их рациональное использование на примере Смоленской области. М., 1969, с. 37—56.
253. Химическое загрязнение прибрежных вод морей СССР. — «Труды Гос. океанограф. ин-та», 1970, вып. 98, с. 212—220. Авт.: А. И. Симонов, А. С. Пахомов, А. К. Величевич и др.
254. Исследования радиационной чистоты атмосферного воздуха р. Невы в районе швартовых испытаний атомного ледокола «Ленин» — «Атомная энергия», 1961, т. 10, вып. 3, с. 14—18. Авт.: Ю. В. Свинцев, В. А. Книжников, Е. А. Телушкина, А. Д. Туркин.
255. Содержание микроэлементов в почвах Украинской ССР. Под ред. П. А. Власюка. Киев, «Наукова думка», 1964, 294 с.
256. Соколова Т. А. Химический и минеральный состав горноподзолистой почвы на граните Восточного Забайкалья. — В кн.: Мерзлотные почвы и их режим. М., 1964, с. 5—25.
257. Справочник гидрогеолога. Под ред. М. Е. Альтовского. М., «Недра», 1966, с. 81—83.
258. Сتمпковская Л. А., Полищук Л. Р., Барабанова Н. М. Качество картофеля на угодьях, орошаемых сточными водами коксохимического и металлургического заводов. — «Гигиена и санитария», 1974, № 11, с. 97—98.
259. Степанова Н. И. Динамика содержания марганца, меди и цинка в почве и растений яровой пшеницы по фазам развития. — «Уч. зап. Пензен. с.-х. ин-та», 1971, вып. 15, с. 16—19.
260. Спыну Е. И., Моложанова Е. Г., Стефанский К. С. Обоснование гигиенических нормативов содержания ряда пестицидов в почве. — «Гигиена и санитария», 1974, № 7, с. 75—79.
261. Сугавара К. Миграция элементов в гидросфере и атмосфере. — В кн.: Химия земной коры. Т. II. М., 1964, с. 469—478.
262. Некоторые результаты биогеохимических исследований в Центральных Кызылкумах. — В кн.: Биогеохим. поиски рудн. м-ний. Улан-Удэ, 1969, с. 177—182. Авт.: Р. М. Талипов, Х. Аршова и др.
263. Тигунов Л. П., Пшеничная Л. М. Поиски свинцово-цинковых месторождений по вторичным ореолам рассеяния в Западном Прибайкалье. — В кн.: Литохим. поиски рудн. м-ний. Алма-Ата, 1972, с. 307—311.
264. Токовой Н. А. Микроэлементы и их роль в растениеводстве и животноводстве. Красноярск, Кн. изд-во, 1962, 192 с.
265. Тихонова Н. В., Шрамко И. А. Опыт разработки гидрогеохимического метода поисков месторождений редких элементов. — В кн.: Вопросы прикладной геохимии. М., 1966, с. 86—94.
266. Ткалич С. М. Биогеохимические аномалии и их интерпретация. Иркутск, Кн. изд-во, 1961, 41 с.
267. Ткалич С. М. Практическое руководство по биогеохимическому методу поисков рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1959, 52 с.
268. Тома С. И. Микроэлементы в полеводстве Молдавии. Кишинев, Изд-во Штиинца, 1973, 199 с.
269. Тонконожко Е. В., Хлюпина М. И. Содержания стронция и бора в почвах Краснодарского края. — «Научн. докл. высшей школы. Биол. науки», 1973, № 4, с. 135—140.
270. Тонконожко Е. В. Микроэлементы в почвах Кубани и применение микроудобрений. Краснодар, Кн. изд-во, 1973, 111 с.
271. Трофименко К. И., Стариков В. С., Сикорский М. И.

- Микроэлементы в растениях, породах и горных луговых почвах Дигории. — «Труды Гос. с.-х. ин-та», 1972, т. 33, вып. 1, с. 18—23.
272. Туренков Н. И., Жигарев П. Ф. Загрязнение среды отходами калийного производства. — «Почвоведение», 1972, № 9, с. 70—75.
273. Тюрина Г. И., Шибрик В. И. Опыт биохимического изучения участка полиметаллического месторождения в Центральном Казахстане. — В кн.: Материалы по геол. и пол. ископ. Центр. Казахстана. Вып. 2. М., 1962, с. 44—48.
274. Филимонова Л. Г. Геохимия флора в северотаежных мерзлотных ландшафтах Алданского нагорья. — В кн.: Геохимия ландшафтов и процессы гипергенеза. М., 1973, с. 5—23.
275. Ферсман А. Е. Избранные труды. Т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955, 799 с.
276. Фридланд В. М. Желтоземы и красноземы глеевые. — В кн.: Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М., 1974, с. 323—327.
277. Фридланд В. М. Красноземы. — В кн.: Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М., 1974, с. 349—351.
278. Фокина В. Д., Красовская Т. М. Охрана природной среды в ФРГ. М., Изд. Всесоюз. н.-и. ин-та информ. и техн.-эконом. исслед. по сельск. хоз-ву, 1974, 59 с.
279. Харвей Х. В. Биохимия и физика моря. Л., Изд-во АН СССР, 1935, 168 с.
280. Харитонов А. Ф. Обеспеченность почв Северо-Казахстанской области микроэлементами (В, Mn, Co, Cu, Zn). — В кн.: Агрохимическая характеристика почв Казахстана. Алма-Ата, 1970, с. 44—48.
281. Хокс Х. Е., Уэбб Дж. С. Геохимические методы поисков минеральных месторождений. М., «Мир», 1964, 487 с.
282. Хорн Р. Морская химия. М., «Мир», 1972, 349 с.
283. Черноземы СССР. Т. I. Под ред. В. М. Фридланда, И. И. Лебедевой. М., «Колос», 1974, 560 с.
284. Черкасов Е. Ф. Почва и ее гигиеническое значение. М., «Медицина», 1973, с. 208—229.
285. Чистяков Н. М., Бабанова М. С. Содержание железа, марганца, никеля и кобальта в некоторых торфах Ивановской области. — В кн.: Микроэлементы в сельск. хоз-ве и медицине. Улан-Удэ, 1966, с. 107—108.
286. Чупахина К. Г. Содержание микроэлементов в дикорастущих кормовых растениях Амурской области. — «Химия в сельск. хоз-ве», 1968, т. 6, № 7, с. 20—23.
287. Шакура В. К., Саттеров Л. Х. Микроэлементы в основных типах почв и кормовых культурах Нахичеванской АССР. — «Труды Нахичеван. комплекс. зональн. опыт. станции», 1968, вып. 5, с. 1—76.
288. Шахова Е. Г. Применение лито-, флоро- и торфотметрии при поисках месторождений редкометальных гранитных пегматитов натро-литиевого типа. — «Труды ВИТР», 1958, вып. 10, с. 5—25.
289. Школьник М. Я. Микроэлементы в жизни растений. Л., «Наука», 1974, 324 с.
290. Школьник М. Я., Макарова Н. А. Микроэлементы в сельском хозяйстве. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1957, 292 с.
291. Школьник М. Я. Значение микроэлементов в жизни растений и в земледелии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, 512 с.
292. Шконде Э. И. Агрохимические свойства и плодородие черноземов европейской части СССР. — В кн.: Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М., 1974, с. 190—245.
293. Шлавицкая З. И., Кветкина А. А., Федорсон Ю. В. Содержание микроэлементов в почвах подгорных равнин и гор Заилийского Алатау. — В кн.: Агрохимическая характеристика почв Казахстана. Алма-Ата, 1970, с. 147—152.
294. Шетина Л. Л., Альшевский Н. Г. Микроэлементы и урожай. Киев, Изд. Укр. с.-х. акад., 1973, 43 с.
295. Шетина Л. Л. Микроэлементы в ландшафтах Житомирского Полесья. — «Научн. труды УСХА», 1973, вып. 114, с. 3—11.
296. Юркевич И. Д., Ярошевич Э. П. Содержание микроэлементов в почвах и растениях некоторых основных биогеоценозов в Белоруссии. — «Лесоведение», 1973, № 6, с. 11—17.

297. Якушевская И. В., Мартыненко А. Г. Микроэлементы в ландшафтах Колочной лесостепи. — «Почвоведение», 1972, № 4, с. 44—55.
298. Abdullah M. I., Royle L. G. Heavy metal content of some rivers and lakes in waley. — «Nature», 1972, v. 238, p. 329—335.
299. Abdullah M. I., Royle L. G., Morris A. W. Heavy metal concentration in coastal waters. — «Nature», 1972, v. 235, p. 158—160.
300. Nitrogen load of soil in ground water from dairy manure. — «Calif. Agric.», 1971, v. 25, N 12, p. 12—14. Aut.: D. C. Adriano, P. F. Pratt, S. E. Bishop e. a.
301. An evaluation of geochemical sampling in the search for concealed «Porphyry» copper-molybdenum deposits on pediments in Southern Arizona. — In.: Geochemical Exploration., 1971, p. 401—409. (Canad. Inst. Mining and Metallurgy).
302. Banat K., Forstner U. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins. — «Umschau», 1972, v. 72, N 6, p. 192—194.
303. Bolin B. The carbon cycle. — «Scientific American», 1970, v. 223, N 3, p. 130—140.
304. Thermal neutron activation analysis of airborne particulate matter in Chicago Metropolitan area. — «Nat. Bur. Standards. Spec. Publ.», 1969, v. 1, N 312, p. 43—54. Aut.: S. S. Brar, D. M. Nelson, E. L. Kanbrocki e. a.
305. Cannon H. L. Botanical prospecting for ore deposits. — «Science», 1960, v. 132, p. 591—598.
306. Coker R. E. Streams, lakes, Ponds. N. Y., 1968, 24 p.
307. Data of geochemistry. Sixth edition. Chapters G and F. Washington, 1963, 52 p. and 59 p.
308. Delwiche C. C. The nitrogen cycle. — «Scientific American», 1970, v. 223, N 3, p. 140—142.
309. Durum W. H., Hem J. D., Heidel S. G. Reconnaissance of selected minor elements in surface waters of the United States, October 1970. — «Geol. Surv. Circ.», 1971, v. 643, p. 49—59.
310. Durum W. H., Hem J. D. An overview of trace element distribution patterns in water. — «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1972, v. 199, p. 26—33.
311. Dyrssen D. The changing chemistry of the oceans. — «AMB10», 1972, v. 1, N 1, p. 21—25.
312. Elderfield H., Thornton L., Webb J. S. Heavy metals and cyster culture in wales. — «Marine Pollution», 1971, v. 2, p. 44—54.
313. El Rhiny la contaminacion europea. — «Econ. ind.», 1971, v. 8, N 96, p. 122—124.
314. Engberg R. A. Nitrate and orthophosphate in several Nebraska streams. — «Geol. Surv. Profess. Paper.», 1971, N 750-C, p. 215—222.
315. Flawn P. T. Environmental geology. N. Y., 1970, 313 p.
316. Environmental impact of cadmium. — In.: Environmental health perspective. 1974, p. 253—323. Aut.: M. Fleisher, A. F. Sarofim, D. W. Fassett e. a.
317. Fleischer M. Summary of the literature on the inorganic geochemistry of mercury. — «Geol. Surv. Profess. Paper.», 1970, v. 713, p. 6—14.
318. Fleischer M. Natural sources of some trace elements in the environment. — In: Cycling and control of metals. Cincinnati, Febr. 1973, p. 3—10. (Proc. Environmental Res. Conf.).
319. Heindl R. A. Zinc. Mineral facts and problems. — «U. S. Bur. Mines Bull.», 1970, v. 650, p. 805—810.
320. Hvinden T., Lillegraven A. Caesium-137 in air and precipitation in Norway during October 1957. — «Nature», 1963, v. 199, p. 18—21.
321. Green J. Abundances and distribution of elements. — «Res. Communicat.», 1969, v. 91, p. 80. (Calif. Douglas Advanced Res. Lab.).
322. Klein D. H., Russel P. Heavy metals: fallout around a power plant. — «Environ. Sci. Technol.», 1973, v. 7, p. 357—362.
323. Mason B. Principles of geochemistry. N. Y., 1960, 310 p.
324. McCarthy J. H. Mercury vapor and other volatile components in the air as guides to ore deposits. — «J. Geochem. Explor.», 1973, v. 1, N 2, p. 143—162.
325. Mercury in soil gas and air a potential tool in mineral exploration. — «U. S.

- Geol. Surv. Circ.», 1969, v. 609, p. 1—16. Aut.: J. H. McCarthy, W. W. Vayghn, R. E. Leadner e. a.
326. Miesch A. T., Huffman Cl. Abundance and distribution of lead, zinc, cadmium and arsenic in soils in Helena Valley, Montana. — In: Area environmental pollution study. 1973, N AP-91, p. 65—85. (U. S. Environmental Protection Agency, Office of Air Programs).
327. Mink L. L., Williams R. E., Wallace A. T. Effect of industrial and domestic effluents on the water quality of the Coeur d'Alene river basin, Idaho. — «Bur Mines Geol. Pamphlet» 1971, v. 149, p. 1—95.
328. Munn R. E. Global environmental monitoring system. — «SCOPE», Toronto, 1973, Rep. 3, p. 21—31.
329. N A P C A inventory air pollutant emissions. — «Ann. Rep. Council Environmental Quality», 1970, p. 1—30, (U. S. Government Printing Office).
330. Rankama K., Sahama T. Geochemistry. Chicago, 1950, 912 p.
331. Clews D. Geochemical prospecting in the Ruwenzori mountains, Uganda, East Africa. Toronto, Barringer research limited, 1965, 71 p.
332. Second annual report of the council on environmental quality. Washington, Government Printing Office, 1971, 120 p.
333. Shazly E. M., Barakot N., Elssa E. A. The use of acacia trees in biogeochemical prospecting. — In: Geochemical exploration. 1971, p. 426—434. (Canad. Inst. Mining and Metallurgy).
334. Shiber J. G., Ramsay B. Lead concentrations in Beizut waters. — «Marine Pollution», 1972, v. 3, N 11, p. 169—171.
335. Strahler A. N., Strahler A. H. Environmental geoscience: interaction between natural systems and man. California, Santa Barbara, 1973, 510 p.
336. The limits to growth. London, 1972, 205 p. Aut.: D. H. Meadows, D. L. Meadows, J. Randers e. a.
337. Tooms J. S. Kae Wbaidhoon S. Dispersion of tin in soil over mineralization at Sungei Lembing, Malaya. London, 1961, 490 p. (Instn Mining and Metallurgy).
338. Air quality data for 1967 from the national air surveillance networks. 1970, 150 p. (U. S. Environmental Protection Agency).
339. Yunge C. E., Werby R. T. — «J. Meteorology», 1958, v. 15, p. 417—425.
340. Wasson J. T., Adler B., Oeschger H. Aluminium-26 in Pacific sediment, implications. — «Science», 1967, v. 155, p. 446—448.
341. Webb J. S. Observations on geochemical exploration in tropical terrains. — In: Symposium de exploration geoquimica. Mexico, 1958, p. 143—173. (Congreso Geologico Internacional, XX Session).
342. Webb J. S., Atkinson W. S. Regional geochemical reconnaissance applied to some agricultural problems in Limerick, Eire. — «Nature», 1965, v. 208, p. 1056—1059.
343. Williston S. H. Mercury in the atmosphere. — «J. Geophys. Res.», 1968, v. 73, p. 7051—7055.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбция 172
 Аммиак 164
 Анионы в почвенном растворе 164
 Actиномицеты 161
 Арктическая тундра 160
 Атмосфера 3, 13, 59—89
 химический состав 60—62
- Болезни растений:
 бурая пятнистость томатов 199
 некроз 201
 парша яблонь и груш 199
- Биологическая продуктивность 160
 Биомасса 160
 Биосфера 4, 56
- Водные ресурсы (распределение) 92
 Водородный показатель (рН) 42, 43, 48, 49, 144, 175
 Водоросли 161
 Время (роль в почвообразовании) 161
- Газообразная фаза почвы 164
 Галоиды в атмосфере 76
 Геологический круговорот веществ 165
 Гидросфера 3, 13, 91
 Гидрослюды 162, 163
 Геохимические аномалии 7, 27
 — антропогенные 7, 10, 28, 56, 80, 83, 196—200
 — природные 7, 28, 29, 31—33, 191
 — техногенные 7, 28, 29, 56, 80, 83, 194—196
 Геохимические барьеры 51—53
 Геохимические системы 4, 56
 Геохимический фон 7, 8
 Гомосфера 59
 химический состав 60—62
- Горные породы:
 химический состав 15—18, 19
 количественные соотношения 14
- Горючие полезные ископаемые 33, 66—67, 69
 Гранитный слой 13, 18, 21
 Гранулометрический состав 159
 Грунтовые воды 124, 161, 170—171
 Гумин 174
 Гуминовые кислоты 174
 Гумус 174
- Декады В. И. Вернадского 20
 Дерново-подзолистые почвы 170, 171
- Дикорастущие растения:
 армерия 184
 астрогал 184
 береза 180, 184
 брусника 184
 бурачок 184
 василистник 184
 вероника 182
 вороника 180, 184
 грудница 184
 донник 180
 живучка 182
 икотник 180
 камыш 184
 клевер 184, 188
 костер 180
 лапчатка 182
 лишайники 180
 люцерна 180, 184
 мать-мачеха 182
 можжевельник 187
 молочай 182
- Наперстянка 184
 осина 184
 пастушья сумка 182
 патриния 184
 пижма 182
 подорожник 184
 полынь 182, 187
 пуговка 182
 рододендрон 184
 сныть 182
 сосна 187
 стеллера 184
 тимopheвка 180, 188
 тысячелистник 182
 фиалка 184
 хвощ 184
 черника 184
 шалфей 182
 эспарцет 180
 ярутка 184
- Дисперсия содержаний 8
 — логарифмов содержаний 8
 Донные осадки 116
 Дубравы 160
- Емкость катионного обмена 163
 Емкость поглощения 163, 168
- Живые организмы в почвообразовании 165, 168, 174
 Жидкая фаза почвы 165
- Загрязнение окружающей среды 10, 31, 33, 43
 — атмосферы 10, 71, 72, 73, 75, 77, 79—89
 — гидросферы 10, 92, 113, 146—155
 — почв 191, 193, 194—199
 — растений 192, 193, 194, 199—203
 — продуктов питания 198, 199
 — радиоактивными веществами 196, 197
- Закон распределения:
 нормальный 8
 логнормальный 8
- Земная кора 3, 14—16
 Зольные элементы 159, 160
 Зональность грунтовых вод 104
 — речных вод 104
- Инсектициды 199
- Коалинит 162, 163
 Кислотность почв 164
 Классификация подземных вод 125, 127, 128—133
 Классификация природных вод:
 по общей минерализации 97
 по концентрации основных компонентов 97—98
- Климат (роль в почвообразовании) 161
 Коллоидно-сорбиционная форма миграции 49
 Комплексные ионы 36, 38, 44
 Конкреции 173
 Коэффициент биологического поглощения 177, 179—181
 Красноземы 162
 Ксенокомпоненты атмосферы 60, 70—78
 Кустарниковая тундра 160
- Латериты 176
 Лес и лесосные суглинки 169
 Литосфера 3, 13, 15
 Лишайники 180

- Максимальное фоновое содержание 8
 Микроэлементы в почвах 167, 168, 169, 171—176
 Малый биологический круговорот 165, 168
 Мантя земли 14
 Месторождения полезных ископаемых:
 исчерпаемые 28
 масштабы концентрации металлов 28
 редких металлов 31—33
 цветных металлов 29—31
Метан 70, 71
 Миграция химических элементов 27, 168
 — — биологическая 56, 168
 — — гипергенная (поверхностная) 27, 34, 54
 — — внутренние факторы миграции 34—41
 — — внешние факторы миграции 34, 41—56
 — — ряды миграции 186
 Микроорганизмы (в почвах) 159, 161, 172, 174
 Микроэлементы в почвообразованиях 171, 173
 — — почвообразующих породах 169, 170, 171
 — — озерных водах 207, 209
 — — растениях 179, 180, 182, 183
 — — различных органах растений 181
 — — различные периоды жизни растений 181—183
 — — растениях в зависимости от содержания в почвах 187—191
Минералы:
 второстепенные 16
 относительная распространенность 16
 породообразующие 15, 16
 продукты гипергенного изменения 16, 18
 монтмориллонит 163, 163
 моренные отложения 170, 171
Морфологические и физиологические изменения растений 192—193
Нитраты 164
Оглеение 176
Океан 13
Окислительно-восстановительный потенциал 42, 47, 48, 49
Окислительно-восстановительные реакции 46
Окружающая человека среда:
 охрана 56, 85, 155—156
 понятие 4
 социальные аспекты 6, 7
Опад 176
Опоздывание 176
Ореолы рассеяния месторождений 29
Осадочный слой 13, 14, 19, 20
Осадочные породы:
 пористость 19
 химический состав 19, 20
Оседление 176
Охрана природы в СССР 7, 85
«Парниковый эффект» 67
 Паталогические формы растений 202
 Пестициды 197—200
 Поглощательная способность 162, 163
 Поглощающий комплекс 163
 Поглощающие катионы 163
 Подзолистые почвы 171
 Потери металлов при добыче 29, 30, 32
 Потоки рассеяния 29
 Почва (определение) 159
 Почвенно-грунтовые воды 161
 Почвенный воздух 164
 Почвообразующая порода 159, 169
 Почвенные новообразования 173
 — растворы 164
 Прельельно-допустимые концентрации (ПДК) 7, 8, 86—87, 153—154
 Препарат 2. 4Д 199
 Пресные озера 118, 119, 120
 Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП) 6, 86
 Продукты питания 198, 199
 Производство растворимости (ПР) 37, 38
 Пороговые концентрации микроэлементов 191
 Пылевые частицы в атмосфере 61, 62
 Радиоактивные изотопы 41, 88, 89
 Растворимость соединений 35, 39, 40, 96, 112
 Растения-концентраторы 184
 Редкие инертные газы 69, 70
 Рельеф (роль в почвообразовании) 161
 Ртутные препараты 199
 Ряды биологического поглощения 177, 179
 Ряды накопления элементов растениями:
 элементы сильного накопления 179
 — слабого захвата 179
 — слабого поглощения и среднего захвата 179
 — слабого и очень слабого захвата 179
 — энергетично накапливаемые 179
Сельскохозяйственные культуры:
 бобы 163
 гречиха 163
 горох 163, 188
 капуста 163
 картофель 163, 188
 конопля 163
 кукуруза 163, 188
 лен 163
 люцерна 182, 188
 овес 163, 188
 помидоры 188
 просо 163
 пшеница 163, 184, 188
 рис 188
 свекла 163
 сорго 163
 соя 188
 Сляные озера 118, 121, 122
 Сернистый газ 37, 72—75
 Сероводород 72
 Сероземы 168
 Серые лесные почвы 162, 168
 Солонцы 168
 Солончаки 168
 Степень насыщения почв основаниями 163
 Сток растворенных веществ 116, 117
 Сточные воды 149—151
 Сульфат-ион 30, 37, 72, 75, 94
 Твердая фаза почвы 162
 Тянькодишерная часть почвы 162, 163
 Торфяно-болотные почвы 170
 Токсичные вещества 152—154, 192, 197, 201
 Тундровые почвы 168
 Углеводы 195
 Углекислый газ 33, 50, 66, 95, 164
 накопление в атмосфере 67—69
 Угнетение растений 197, 202
Факторы почвообразования 159—162
 Фотохимический смог 84
 Фульвокислоты 174
Химические элементы:
 азот 62—65, 96, 160, 164
 алюминий 28, 36, 46, 152, 165, 170, 179, 189
 аргон 66
 атмосферные 26
 бериллий 28, 31, 32, 153, 161, 178, 179, 183
 биобюбные 58
 бор 123, 137, 140, 167, 169, 176, 177, 18
 бром 114, 116, 136, 167, 168, 178, 194
 ванадий 28, 153, 167, 175, 181
 водород 70
 вольфрам 31, 136, 140
 галлий 29, 30, 136

- геохимическая классификация 21, 26
 германий 29, 30, 136
 гидрофильные элементы 26
 гидрофильные элементы 26
 главные 21
 железо 28, 37, 45, 47—48, 136, 169, 173, 187, 195
 золото 28, 136
 индий 29, 30
 под 34, 114, 116, 136
 кадмий 29, 136, 146, 153, 168, 194
 кислород 65, 66, 95, 164, 165
 кобальт 29, 115, 116, 136, 146, 153, 154, 167, 169, 178, 179, 181
 концентрация 26, 27
 литий 31, 32, 136, 138, 140, 178, 179, 181
 литофильные 26
 марганец 26, 136, 146, 169, 173, 175, 178, 181
 медь 26, 114, 115, 116, 136, 141, 146, 153, 167, 169, 171, 179, 181
 микроэлементы 21
 молибден 28, 31—33, 114, 115, 136, 146, 169, 171, 178, 181
 мышьяк 28, 123, 141, 154, 178
 никель 28, 114, 115, 136, 146, 154, 167, 169, 172, 174, 181, 194
 ниобий 28, 31—33, 136, 146, 191
 озон 76, 77, 202
 оксифильные 21, 26
 олово 28, 31—33, 136, 146, 168
 платина 28
 радон 77
 рассеяние 27
 ртуть 28, 29, 33, 77, 78, 115, 123, 141, 146, 154
 рубидий 138, 139
 селен 30, 31
 сера 30, 31, 75, 167
 свинец 28, 29, 44, 82, 86, 136, 141, 146, 147, 149, 168, 182, 183
 сидерофильные 26
 сульфидфильные 26
 сурьма 28, 33
 стронций 142, 168, 174, 198, 199
 таллий 29
 теллур 29
 титан 70
 фтор 76, 139, 140, 142
 хлор 76, 179
 цинк 28, 29, 114, 115, 123, 136, 141, 146, 154, 194, 195
 этилен 202
- Химия речных вод:**
 баланс растворенных веществ 99
 микроэлементы 11, 112, 114—115
 общая минерализация 101, 102—107
- Химический состав почв 165—172**
 — растений 177, 178
 — природных вод 93
 биогенные вещества 96
 главные ионы 93—95
 микроэлементы 96
 органические вещества 96
 растворенные газы 95—96
- Черноземы 167**

Алексей Александрович Беус

Лидия Ивановна Грабовская

Нина Викторовна Тихонова

ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Редактор издательства *С. Г. Бароянц*

Художник *В. Д. Смеляков*

Художественный редактор *В. В. Евдокимов*

Технический редактор *Л. Н. Шимапова*

Корректор *Е. С. Глуховская*

Сдано в набор 21/1 1976 г.
 Подписано в печать 11/VI 1976 г.
 Т-11389.

Формат 70 × 90^{1/16}.

Печ. л. 15,5.

Усл. печ. л. 18,13.

Уч.-изд. л. 19,21.

Бумага № 1.

Заказ 792/5295—2.

Тираж 3800 экз.

Цена 2 р. 29 к.

Поправка

Цену на переплете
 следует читать 2 р. 29 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва,
 К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Ленинградская типография № 6
 Союзполиграфпрома Государственного
 комитета Совета Министров СССР
 по делам издательства, полиграфии и
 книжной торговли.
 196006, Ленинград, Московский пр., 91.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I	
Литосфера и факторы геохимической миграции на ее поверхности	12
Литосфера (13). Факторы миграции химических элементов в окружающей среде (84)	
Глава II	
Атмосфера	58
Главные компоненты атмосферы (62). Второстепенные компоненты атмосферы (66). Микрокомпоненты атмосферы (69). Ксенокомпоненты атмосферы, включая антропогенные загрязнители (70). Проблема загрязнения атмосферы (79)	
Глава III	
Гидросфера	90
Химический состав природных вод в естественных условиях и факторы его формирования (93). Химия речных вод (99). Гидрохимия озер (118). Гидрохимия подземных вод (124). Химия океана (142). Антропогенные изменения химического состава природных вод (146). Охрана водных ресурсов в СССР (155)	
Глава IV	
Почвы и растения	158
Почва (159). Растения (177). Геохимические аномалии в почвах и растениях (191)	
Глава V	
Использование методов математической статистики при геохимических расчетах	204
Список литературы	231
Предметный указатель	245

1875

20-1975

недра