

В. В. Добровольский

**ГЕОГРАФИЯ  
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ**

**ГЛОБАЛЬНОЕ  
РАССЕЯНИЕ**



В. В. Добровольский

546,549

# ГЕОГРАФИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ.

## ГЛОБАЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ.

4298



МОСКВА  
«МЫСЛЬ»  
1983



ББК 26.82

Д 56

РЕДАКЦИИ ГЕОГРАФИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

GEOGRAPHY OF MICROELEMENTS.  
GLOBAL DISPERSION

by Dr. Sci. Prof. V. V. Dobrovolsky

«Mysl» Publishers Moscow, 1983

Рецензент — доктор геолого-минералогических наук,  
профессор А. И. Перельман

**Добровольский В. В.**

Д 56 География микроэлементов: Глобальное  
рассеяние. — М.: Мысль, 1983. — 272 с.

В пер.: 1 р. 60 к.

Редкие элементы, рассеянные элементы, микроэлементы — их содержание в различных природных объектах составляет всего сотые или тысячные доли процентов, но их роль в развитии жизни огромна. В работе впервые в отечественной и зарубежной литературе всесторонне рассмотрено глобальное распространение микроэлементов в ландшафтной оболочке Земли, что представляет не только теоретический интерес, но имеет и практическое значение при организации рационального природопользования.

Д 1905010000-034  
004(01)-83 120-83

ББК 26.82  
551.0

© Издательство «Мысль». 1983

## От автора

Химические элементы, находящиеся в состоянии рассеяния, — важное, но еще не полностью осознанное наукой явление природы. Их изучение — одна из актуальных проблем современного естествознания. Эта проблема затрагивает сферы интересов самых разнообразных наук, изучающих как косное вещество земной коры, так и живые организмы, почвы, ландшафты, атмосферу и Мировой океан. Эмпирически установленные закономерности распространения рассеянных элементов в пространстве, их формы нахождения в различных природных системах — от всей биосферы до отдельных ландшафтов — могут быть поняты лишь на основе достижений кристаллохимии, физической химии, молекулярной биохимии. В то же время обобщение упомянутых закономерностей возможно на основе современной географии — науки синтетической, стремящейся объяснить распространение любого явления в географической оболочке с учетом влияния всех факторов.

Сказанное не означает, что, изучая рассеянные элементы, мы имеем дело с сугубо теоретическими вопросами. Познание разных сторон этого феномена необходимо для решения многих практических задач. Представления о рассеянии химических элементов положены в основу геохимических методов поисков полезных ископаемых. Колебания природных концентраций этих элементов в почвах и растительных кормах для животных сказываются на сельскохозяйственном производстве. В последние десятилетия все большее внимание привлекает еще одна группа вопросов. В связи с прогрессирующим ростом производства совершается небывалое в истории Земли искусственное рассеяние некоторых элементов, особенно меди, цинка, свинца, никеля, кадмия и других металлов. Выяснение закономерностей их поведения приобретает особую актуальность.

Объем научной информации, связанной с изучением химических элементов в состоянии рассеяния, очень велик. Несмотря на это (а может быть, именно поэтому), в научном обобщении проблемы имеется несомненный

пробел. Многочисленные данные содержатся в работах по геохимии, геобиохимии, почвоведению, агрохимии, биохимии и физиологии; существуют сводки и монографии, посвященные изучению рассеянных элементов в отдельно взятых природных объектах (кристаллических горных породах, почвах, природных водах и пр.), но обобщающего труда нет.

В настоящей книге делается попытка рассмотреть всю проблему в целом. И написана она в форме обзора проблемы с привлечением ограниченного, только лишь совершенно необходимого фактического материала.

Общий обзор геохимии элементов, находящихся в состоянии рассеяния в окружающей человека природной среде, имеет два главных аспекта. Первый из них глобальный, заключающийся в выяснении распределения и поведения рассеянных элементов в наружных оболочках нашей планеты, связанных геохимическими циклами в единое целое. Не менее важен второй, ландшафтно-геохимический аспект, целью которого должно быть выявление закономерностей распределения и поведения рассматриваемых элементов в распространенных типах ландшафтов: лесах, степях, пустынях и пр. В последнем случае рассеянные химические элементы выступают как тонкие индикаторы, которые позволяют понять процессы массообмена, объединяющие отдельные природные компоненты в устойчивые саморегулирующие геосистемы. В такой последовательности и изложен материал, предлагаемый вниманию читателя.

Автор весьма обязан организатору изучения микроэлементов в почвах СССР профессору В. А. Ковде, поддержавшему идею написания этой книги, и профессору А. И. Перельману, прочитавшему рукопись и сделавшему ценные замечания. И наконец, эта книга не могла бы быть написана без самоотверженной и постоянной помощи М. К. Добровольской.

## ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О РАССЕЯННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

Во второй половине прошлого века началось целенаправленное изучение химического состава окружающей природной среды. На протяжении 100 лет были установлены закономерности состава разных типов горных пород, почв, природных вод и атмосферного воздуха. При этом было обнаружено, что доступные непосредственному изучению наружные оболочки нашей планеты, различные природные системы и живые организмы более чем на 99% образованы всего 10—15 химическими элементами, т. е. почти всю массу окружающей природной среды образуют менее чем полтора десятка химических элементов. Их заслуженно называют главными. Каково же место остальных 70 с лишним элементов, представленных в таблице Менделеева?

Известно, что абсолютно чистых образований в природе не существует. Любое природное тело содержит многочисленные химические элементы, которые, не слагая это тело, как таковое, неизбежно и обязательно присутствуют в нем.

В самом первом приближении в любом природном объекте (горной породе, почве, воде и т. п.) можно выделить две группы химических элементов: содержащиеся в значительном количестве (от десятых долей процента и более) и представленные малыми величинами. Контраст в концентрации главных элементов и примесей весьма резкий: от двух-трех до десяти математических порядков.

Столь неодинаковая количественная характеристика обуславливает качественные различия этих двух групп элементов. Первые образуют химические соединения, слагающие как мелкие, так и крупные физически однородные тела. Вторые распылены, рассеяны в массе соединений главных химических элементов.

При более углубленном рассмотрении вопроса разделение элементов на две группы не так просто, как это может показаться неискушенному читателю на первый взгляд. Сложность заключается в том, что один и тот

же элемент в зависимости от условий может образовывать или значительные скопления самостоятельных химических соединений, или присутствовать в виде ничтожной примеси. Одним из многочисленных примеров может служить медь — главный компонент некоторых рудных жил, а в гранитах играющая роль рассеянного элемента. Сложность представления о рассеянном (редком) элементе в веществе земной коры неоднократно отмечалась в литературе (Щербина, 1952; Таусон, 1961, и др.). Эта сложность усиливается в условиях биосферы, которая охватывает не только большую часть литосферы, но также водную и воздушную оболочки Земли.

Каждый из элементов первой группы не обязательно будет главным во всех наружных оболочках планеты и в живом веществе. Так, например, водород — ничтожная примесь в атмосфере, но составляет более 10% массы Мирового океана. Фосфор, содержащийся в океанической воде в миллионных долях процента, имеет в сотни тысяч раз большую концентрацию в органическом веществе живых организмов. Азот, образующий большую часть массы газовой оболочки, в земной коре присутствует в количестве менее 0,002%.

В отличие от представителей первой группы элементы второй группы не выступают в качестве главных ни в наружных оболочках Земли, ни в массе живого вещества; их концентрация обычно меньше 0,1%. Эта величина может служить условной границей между группами главных и рассеянных элементов. Концентрация последних, как правило, значительно ниже 0,1% и измеряется тысячными или десятитысячными долями процента.

Открытие рассеянного состояния химических элементов было сделано одним из крупнейших ученых XX в. — В. И. Вернадским. Впервые он сообщил об этом в декабре 1909 г. в докладе на XII съезде русских естествоиспытателей и врачей в Москве. В этом докладе, в частности, говорилось: «В каждой капле и пылинке вещества на земной поверхности, по мере увеличения тонкости наших исследований, мы открываем все новые и новые элементы... В песчинке или в капле, как в микрокосмосе, отражается общий состав космоса. В ней могут быть найдены все те же элементы, какие наблюдаются на земном шаре, в небесном пространстве. Они

находятся всюду и могут быть всюду констатированы; они собраны в состоянии величайшего рассеяния...» (Вернадский, 1954, с. 401).

Ничтожность примесей не означает малых масштабов рассеяния. Как это ни кажется на первый взгляд парадоксально, в состоянии рассеяния находятся колоссальные массы вещества. В воде только одного Тихого океана рассеяна такая масса золота, которая во много раз превосходит запасы всех золоторудных месторождений мира.

В годовом приросте растительности содержание рассеянного цинка в 2 раза превышает его мировую промышленную добычу в год. Можно привести и менее глобальные примеры. Так, в толще суглинистых грунтов, на которых стоит Москва, количество рассеянной меди значительно превышает годовое потребление этого металла в таких технически развитых странах, как Англия или ФРГ. Подобные примеры можно продолжить.

Имеющиеся к настоящему времени факты свидетельствуют о сложности явления рассеяния. Элементы, находящиеся в этом состоянии, представлены разными формами, но все они объединены одним признаком — крайне незначительной концентрацией.

Диалектичность строения материи на атомарном уровне ярко проявляется в различном поведении элементов в зависимости от величины их концентрации в данной среде. Рассеянные элементы, концентрация которых ничтожна, не подчиняются тем закономерностям, которые регламентируют поведение тех же элементов при значительном их содержании. Химические элементы в состоянии рассеяния в разных природных системах и средах проявляют себя неодинаково и в определенных условиях характеризуются высокой геохимической активностью. Это особенно сказывается в условиях биосферы, где рассеянные элементы играют важную роль во взаимосвязях между компонентами природной среды и живыми организмами. Поведение этих элементов, закономерности их распределения в ландшафтах сильно меняются в зависимости от конкретных географических условий. Здесь еще много неясного, но важное значение упомянутых взаимосвязей в физической географии, экологии, почвоведении и других естественных науках вырисовывается достаточно четко.

Всестороннее изучение рассеяния как особого природного явления находится на стыке интересов наук геолого-географического, биологического и химического циклов. Это одна из крупных комплексных научных проблем XX века.

В изучении химических элементов, находящихся в состоянии рассеяния, весьма ответственная роль принадлежит методам их количественного определения. Приемами химического анализа, которыми пользовались в XIX в., ничтожные концентрации элементов обнаружить невозможно. Первоначальное их изучение, равно как и само открытие явления рассеяния, было связано с применением нового, более чувствительного метода — спектроскопического анализа.

Дальнейшее развитие исследований тесно связано с общим прогрессом естествознания. Прогрессирующее совершенствование аналитической техники обеспечило получение все более точной научной информации, объем которой начал энергично возрастать с конца 40-х годов. Обнаружилось, что процесс рассеяния весьма распространен в природе. Были открыты различные пути и многообразные формы миграции элементов, установлено физиологическое значение некоторых из них для растений, животных и человека. Изучение изотопного состава космических объектов позволило приблизиться к пониманию эволюции рассеянного вещества солнечной системы и роли рассеянных элементов в образовании наружных оболочек нашей планеты.

К настоящему времени в разных странах сложились многочисленные группы специалистов, занимающихся изучением рассеянных элементов для различных целей. За сравнительно короткое время этим вопросам было посвящено огромное количество научных публикаций, проведены сотни крупных совещаний.

В процессе развития этих исследований представления о рассеянном состоянии химических элементов претерпели определенную эволюцию. На первых этапах исследований при невысокой чувствительности аналитических методов некоторые химические элементы не могли быть обнаружены в каждой пробе. Поэтому в геохимии возникли термины: «редкие» и «малораспространенные элементы». Соответственно появились термины «распространенность» и даже «частота» (*die Häufigkeit* — нем.). В действительности имеет место не реаль-

ная редкость или малая частота встречаемости элемента при анализах, а его низкая концентрация в изучаемых объектах, которая с трудом и не всегда определяется недостаточно чувствительными методами анализа.

Как это часто бывает, в разных научных школах установилась своя терминология. В отечественной литературе наиболее часто используется термин В. И. Вернадского «рассеянные элементы», реже их называют редкими, малыми или элементами-примесями. В западноевропейской литературе, а затем в североамериканской, австралийской и японской утвердились термины, применявшиеся в 30-х годах известным норвежским геохимиком В. М. Гольдшмидтом и его коллегами: «элементы-следы» (die Spurelemente — нем.; trace elements — англ.; des elements traces — франц.), а также «редкие элементы» (die seltene Elemente — нем., rare elements — англ.) и «малые элементы» (minor — англ.). Во второй половине текущего столетия наряду с указанными выше стал широко использоваться на всех языках термин микроэлементы.

Единицы измерения концентрации рассеянных элементов также неодинаковы в разных научных школах и применительно к разным объектам. Последователи Вернадского и Гольдшмидта использовали доли процента; в странах, где население говорит в основном на английском языке, чаще применяется величина ppm (part per million — часть на миллион — англ.), равная  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . При определении рассеянных элементов в почвах и биологических объектах оперируют с величиной 1 мг элемента на 1 кг исследуемого вещества. Величина мг/кг (или мкг/г) соответствует ppm и  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Для оценки концентрации элемента в водах употребляют величину микрограмм на литр (мкг/л), в воздухе — микрограмм на кубический метр воздуха (мкг/м<sup>3</sup>).

## РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

---

Если суммировать все выполненные анализы рассеянных элементов, то полученная сумма, вероятно, выразилась бы сотнями миллионов определений. Значительная часть этой огромной цифровой информации относится к земной коре — пробам минералов и горных пород. Несмотря на такое обилие аналитических данных, многие закономерности распределения рассеянных элементов в земной коре только начинают выясняться. Уже одно это обстоятельство свидетельствует о большой сложности рассматриваемой проблемы.

Первый шаг на пути экспериментального установления содержания рассеянных элементов в земной коре был сделан в начале XX в. на кафедре минералогии Московского университета, которую возглавлял В. И. Вернадский. На основании результатов спектроскопического определения цезия, рубидия, таллия, индия, висмута, скандия в минералах и горных породах В. И. Вернадский сформулировал представления о рассеянном состоянии как особой форме нахождения химических элементов. Результаты были опубликованы в многочисленных статьях, преимущественно в изданиях Российской Академии наук, а также во Франции.

В 10—20-х годах в столичном университете Норвегии, а с 1929 г. в геохимическом институте при Гёттингенском университете в Германии под руководством В. М. Гольдшмидта были выполнены классические работы по изучению многих рассеянных элементов.

Одновременно предпринимались усилия по систематизации и обобщению имеющихся данных. Ф. У. Кларк, будучи главным химиком геологической службы США, с конца XIX в. начал осуществлять работы по определению среднего химического состава природных сред. В честь этого ученого величина среднего содержания химического элемента в геохимической или космохимической системе (в Мировом океане, литосфере, в Земле в целом или во всей Галактике), по предложению А. Е. Ферсмана, названа кларком. Среднее содержание

(кларк) элемента — важный геохимический показатель. Сопоставление кларков какого-либо химического элемента в разных системах (например, наружных оболочках нашей планеты) дает возможность объективно судить о перераспределении этого элемента в процессе формирования оболочек. Обычно оперируют с массовыми кларками, выражающимися в процентах массы, граммах на тонну или микрограммах на грамм. Для специальных целей пользуются атомными кларками (в процентах от числа атомов) и объемными (в процентах единицы объема, занимаемого электростатическими полями атомов).

### **Закономерности количественного соотношения рассеянных элементов в земной коре**

В основе выяснения закономерностей содержания и распределения рассеянных элементов в земной коре лежит система методов и приемов определения их ничтожно малых количеств. Уже в 20—30-х годах XX в. в результате экспериментальных работ наметились следующие пути определения их содержания в земной коре.

Первый путь — это создание сверхчувствительных методов анализа, позволяющих определить ничтожную примесь, следы элемента в очень небольшом количестве совершенно чистого природного химического соединения, т. е. минерала. Сторонником такого пути был Гольдшмидт (1938). Он сознательно избегал методов, требующих большого количества материала, поскольку тогда невозможно было бы обеспечить чистоту анализируемого минерала, а также удалить из него многочисленные механические примеси.

Второй путь — разработка приемов предварительного искусственного концентрирования изучаемого элемента, с тем чтобы его можно было точно определить в обогащенном продукте. Этот вариант широко применяли известные химики И. и В. Ноддак. Определив первым или вторым путем содержание элемента в разных минералах и зная содержание их в горных породах, можно рассчитать концентрацию изучаемого элемента в главных типах пород, слагающих земную кору.

Третий путь существенно отличается от двух первых. Определить среднее содержание элемента в земной коре можно, если составить искусственную смесь из

горных пород в тех соотношениях, которые имеют место в земной коре. При этом отпадает необходимость исследовать многочисленные образцы отдельных минералов и пересчитывать результаты на среднее содержание. Этим путем преимущественно пользовался венгерский геохимик Г. Хевеши. Он приготовил смесь из примерно равных частей около 300 горных пород (133 образца гранитов, 9 образцов кварцевых диоритов, 35 диоритов, 82 габбро и норитов, 23 ультраосновных пород). Из этой смеси отбирались пробы на анализ. Аналогичное исследование провели И. и В. Ноддак, приготовив смесь из 110 образцов. Этот прием в дальнейшем с успехом использовали другие геохимики.

В дополнение к перечисленным видам исследований для определения содержания элемента в земной коре в последние десятилетия стали применяться геохимические стандарты. Так, например, в качестве стандарта гранита приняты пробы, изготовленные из гранитов, отобранных в США в карьере Вестерли штата Род Айленд, а диабаз — соответствующие породы из Сентервилла штата Вирджиния. Эти пробы измельчались и пропускались через сито с отверстиями около 0,15 мм. Из полученного материала приготовлено около 2 тыс. образцов, которые были разосланы во многие лаборатории мира, где подверглись анализу самыми разнообразными методами. Создание стандартов приведет к уменьшению влияния разных методов и приемов на конечный результат анализа.

Приступая к изучению рассеянных элементов, исследователи исходили из представлений об их большой редкости и невольно занижали величину их среднего содержания. Этому способствовала и недостаточная чувствительность применявшихся методов анализа. По мере накопления фактических данных кларковые значения многих «малых» элементов постепенно возрастали. В частности, так обстояло дело с галлием. В 1924 г. Ф. Кларк и Г. Вашингтон оценили среднее содержание этого элемента в земной коре равным  $0,5 \cdot 10^{-4}\%$ . Десятью годами позже, в 1934 г., В. и И. Ноддаки определили эту величину в  $4,5 \cdot 10^{-4}\%$ . В следующем десятилетии, в 1949 г., Е. Сэнделл установил, что кларк галлия равен  $15 \cdot 10^{-4}\%$ , а еще десять лет спустя Д. Шоу после многих анализов получил величину  $19 \cdot 10^{-4}\%$ , которая в настоящее время принята за кларк. Пред-

ставления о кларках других рассеянных элементов изменились еще сильнее.

Несмотря на огромную работу, проделанную отдельными учеными и коллективами научно-исследовательских учреждений, объективно оценить содержание рассеянных элементов в земной коре очень трудно. Можно точно определить количество элемента в разных горных породах, но если в соотношении масс пород допущена ошибка, рассчитанная величина содержания элемента в земной коре будет неверной.

Перед второй мировой войной наиболее обоснованные значения среднего содержания рассеянных химических элементов были представлены в сводках В. П. Гольдшмидта (1938) и А. Е. Ферсмана (1934—1939). Обобщение новых аналитических данных с учетом достижений в области строения земной коры продолжалось во второй половине XX в. В СССР наиболее известна сводка А. П. Виноградова (1962), в которой соотношение гранитов и базальтов принято равным 2:1. За рубежом широко используются данные С. Тэйлора (Taylor, 1964), который рассчитал состав континентальной коры, исходя из соотношения граниты:базальты, равного 1:1. Цифры двух последних авторов приведены в табл. 1. Для оценки процессов перераспределения рассеянных элементов на поверхности нашей планеты имеет значение не столько их содержание в земной коре в целом, сколько в верхней части коры континентов, в гранитном слое. Соответствующие данные также включены в табл. 1, где использованы величины, полученные А. А. Беусом (1976).

Первые же обобщения химического состава земной коры показали, что соотношения элементов не случайны. Прежде всего, есть тенденция к уменьшению содержания элементов по мере возрастания их порядкового номера в таблице Менделеева, т. е. увеличения массы атома. Последняя обусловлена массой его ядра, иными словами, числом нуклонов, входящих в состав ядра. Далее, согласно закону Оддо-Гаркинса, элементы с четными порядковыми номерами преобладают над нечетными. Это объясняется тем, что ядра, состоящие из четного числа протонов и четного числа нейтронов, обладают большей устойчивостью. В то же время существуют довольно частые отклонения от упомянутой тенденции. Так, например, содержание лития, бериллия, бора,

Таблица 1

Кларки рассеянных элементов в земной коре  
(в порядке убывания величин в гранитном слое коры континентов)

Элемент	Порядковый номер элемента	Среднее содержание элемента, $1 \cdot 10^{-4}\%$			Элемент	Порядковый номер элемента	Среднее содержание элемента, $1 \cdot 10^{-4}\%$		
		в земной коре в целом		в гранитном слое, по Беусу, 1976			в земной коре в целом		в гранитном слое, по Беусу, 1976
		по Виноградову, 1962	по Тэйлору, 1964				по Виноградову, 1962	по Тэйлору, 1964	
Ti	22	4 500	5 700	3 300	Er	68	3,3	2,8	3,6
F	9	660	625	720	Yb	70	0,3	0,3	3,6
Mn	25	1 000	950	700	Hf	72	1,0	3,0	3,5
Ba	56	650	425	680	Sn	50	2,5	2,0	2,7
Sr	38	340	375	230	U	92	2,5	2,7	2,6
Rb	37	150	90	180	Be	4	3,8	2,8	2,5
Zr	40	170	165	170	Br	35	2,1	2,5	2,2
Ce	58	70	70	83	Ta	73	2,5	2,0	2,1
V	23	90	135	76	As	33	1,7	1,8	1,9
Zn	30	83	70	51	W	74	1,3	1,5	1,9
La	57	29	30	46	Ho	67	1,7	1,2	1,8
Y	39	29	33	36	Tl	81	1,0	0,43	1,8
Cr	24	83	100	34	Eu	63	1,3	1,2	1,4
Nd	60	37	28	33	Tb	65	4,3	0,9	1,4
Li	3	32	20	30	Ge	32	1,4	1,5	1,3
Ni	28	58	75	26	Mo	42	1,1	1,5	1,3
Cu	29	47	55	22	Lu	71	0,8	0,5	1,1
Nb	41	21	20	20	I	53	0,4	0,5	0,5
Ga	31	19	15	19	Tu	69	0,27	0,48	0,3
Pb	82	16	12,5	16	In	49	0,25	0,1	0,25
Th	90	13	9,6	14	Sb	51	0,5	0,2	0,2
Sc	21	10	22	11	Cd	48	0,13	0,2	0,16
B	5	12	10	10	Se	34	0,05	0,05	0,14
Sm	62	8,0	6,0	9,0	Ag	47	0,07	0,07	0,048
Gd	64	8,0	5,4	9,0	Hg	80	0,08	0,08	0,033
Pr	59	9,0	8,2	7,9	Bi	83	0,009	0,17	0,010
Co	27	18,0	25,0	7,3	Au	79	0,0043	0,004	0,0012
Dy	66	5,0	3,0	6,5	Te	52	0,0010	—	0,0010
Cs	55	3,7	3,0	3,8	Re	75	0,0007	—	0,0007

имеющих номера от 3 до 5, значительно меньше, чем последующих элементов.

Зависимость между соотношением химических элементов в земной коре и строением и устойчивостью атомных ядер позволила предположить, что эта связь отражает глубокие закономерности состава химических элементов Вселенной.

Согласно имеющимся данным (Suess, Urey, 1956; Ahrens, 1965, и др.), основную массу вещества нашей Галактики образуют ядра водорода (75%) и гелия (24%). Более сложно устроенные ядра составляют в сумме около 1%. Среди них наиболее часты ядра элементов с порядковыми номерами не выше 27.

Степень распространения ядер во Вселенной обусловлена процессами их образования. Наиболее распространенная термоядерная реакция — превращение водорода в гелий — сопровождается выделением огромной энергии. Литий, бериллий и бор образуются иначе — в магнитных полях огромной интенсивности под воздействием быстро движущихся электронов ( $\alpha$ -процесс). Такие условия предполагаются в звездных пятнах или при образовании сверхновых звезд. Упомянутые три элемента под воздействием ядер водорода «сгорают», превращаясь в гелий. Поэтому содержание лития, бериллия и бора понижено не только в земной коре, но и во всей нашей Галактике. Степень разрушения этих элементов может быть использована для определения относительного возраста звезд.

Синтез ядер не останавливается на возникновении гелия. Этот элемент в свою очередь может «сгорать» с образованием ядер  $C^{12}$ ,  $O^{16}$  и  $N^{20}$ . Ядра двух последних элементов в итоге захвата альфа-частиц превращаются в  $Mg^{24}$ ,  $Si^{28}$ ,  $S^{32}$ ,  $Ar^{36}$ ,  $Ca^{40}$ . Эти реакции возможны только в наиболее массивных звездах. Образование более тяжелых ядер, содержащих большое число нуклонов, осуществляется в результате захвата медленных ( $s$ -процесс) и быстрых ( $r$ -процесс) нейтронов, а также при реакциях с быстрыми протонами ( $p$ -процесс). Расчеты показывают, что энергетически выгодно образование не легких и не тяжелых ядер, а тех, что соответствуют средним порядковым номерам таблицы Менделеева. При этом между протонами, нейтронами и ядрами происходит равновесный  $e$ -процесс, с которым связывают высокое содержание железа.

Образуются ли сейчас ядра атомов химических элементов? На этот вопрос пока нет однозначного ответа. Одни ученые считают, что ядра возникли в особых условиях колоссального сжатия вещества при чрезвычайно сильном возрастании давления и температуры. Так, например, Г. Зюсс и Г. Юри (1956) полагают, что произошла космическая катастрофа невероятной мощности, а химические элементы представляют собой «золу космического пожара». Другие специалисты предполагают, что синтез ядер атомов осуществлялся неоднократно в результате резкого возрастания интенсивности ядерных процессов, например, при вспышках (взрывах) сверхновых звезд.

Имеющиеся данные позволяют считать, что закономерности соотношения рассеянных элементов в земной коре в значительной мере обусловлены процессами галактического нуклеосинтеза, а также перераспределением вещества на стадии существования протопланетной околосолнечной туманности. Дальнейшая их дифференциация развивалась в процессе формирования Земли и ее твердой наружной оболочки.

### **Земная кора как глобальный геохимический фильтр**

Поскольку литосфера имеет силикатный состав, ее часто сравнивают со шлаком, который образуется при плавке руды. Эта аналогия очень условна. Земная кора — это не просто легкая силикатная масса, отделившаяся от более тяжелых компонентов. В отличие от шлака она имеет кристаллическое строение.

Слагающие литосферу горные породы состоят из минералов — индивидуализированных природных химических соединений. Хотя общее количество природных соединений составляет 2—3 тыс. видов, число главных минералов, образующих распространенные горные породы, очень невелико. Основная масса (более 80%) твердой оболочки Земли сложена силикатами главных элементов: алюминия, железа, кальция, магния, калия и натрия. Примерно 12% массы литосферы составляет кварц ( $\text{SiO}_2$ ).

Силикатный состав и кристаллическое строение вещества земной коры играют особую роль в дифференциации элементов с малыми кларками. При этом ска-

зываются уже особенности строения не ядер, а электронных оболочек атомов.

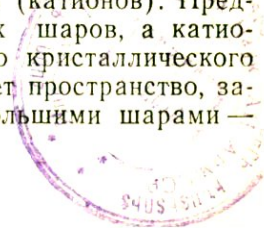
Образование любых соединений, в том числе минералов, определенным образом регламентируется химическими свойствами элементов, из которых состоят эти соединения. Химические же свойства элементов обусловлены строением их электронных оболочек (энергетических уровней), главным образом внешней. Как известно, у атома на внешнем уровне может быть от одного до восьми электронов. Атомы всех элементов, кроме благородных газов, имеют незавершенные уровни и стремятся к их завершению. Это и осуществляется при образовании химических соединений. Имеется несколько типов химической связи. В минералах, из которых состоит земная кора, наиболее распространены сложные комбинации ионной и ковалентной связи.

От строения энергетических уровней зависят не только химические свойства элементов, но и размер их атомов. Вокруг ядра имеется объем, внутрь которого не может проникнуть при химической реакции другой атом. Объем оценивается величиной радиуса, измеряемого ангстремами ( $10^{-10}$  м) или нанометрами — миллиардными долями метра ( $10^{-9}$  м).

4298  
8524

Подавляющая часть массы земной коры имеет кристаллическое строение. Кристаллы состоят из бесконечно повторяющихся в определенном порядке атомов или ионов. В. М. Гольдшмидт первый связал законы кристаллохимии с процессом дифференциации химических элементов в земной коре. Хотя связь химических элементов в породообразующих минералах сложная, ковалентно-ионная, он предложил эту связь рассматривать как чисто ионную. Согласно концепции Гольдшмидта, в кристаллохимических структурах ионы ведут себя как жесткие сферы (твердые шары). Поэтому радиус каждого конкретного иона рассматривается как постоянная величина.

Главная особенность ионов в кристаллических структурах заключается в том, что радиусы отрицательно заряженных ионов (анионов) значительно больше радиусов положительно заряженных ионов (катионов). Представим себе анионы в виде крупных шаров, а катионы — в виде мелких. Тогда моделью кристаллического вещества с ионным типом связи будет пространство, заполненное плотно прилегающими большими шарами —



анионами, между которыми должны размещаться мелкие шарики — катионы. Поразительная картина обнаруживается при пересчете химического состава земной коры на атомные объемы исходя из взглядов Гольдшмидта о ионных радиусах: ионы кислорода занимают более 91% объема. Земная кора оказывается состоящей из сплошного каркаса анионов кислорода, в пустотах которого располагаются мелкие катионы кремния и других элементов. По представлениям Гольдшмидта, этот каркас играет роль своеобразного геохимического фильтра, способствующего дифференциации химических элементов по величине их ионов.

Образование минералов сопровождается своего рода сортировкой рассеянных элементов. Для пояснения этого процесса обратимся к распространенному минералу — калиевому полевому шпату. Его кристаллохимическая структура образована группировками, состоящими из трех катионов кремния и одного катиона алюминия, каждый из которых связан с четырьмя анионами кислорода. Группировка в целом представляет собой комплексный анион, который имеет восемь ионов кислорода, три иона кремния и один ион алюминия. Это создает один отрицательный заряд, который уравнивается одновалентным катионом калия. В итоге существует трехмерная структура, состав которой отвечает формуле  $K [AlSi_3O_8]$ .

Величина радиуса иона калия — 0,133 нм<sup>1</sup>. Его место в структуре может занять только катион с близкой величиной радиуса. Таковым является двухвалентный катион бария, радиус которого равен 0,134 нм. Барий значительно менее распространен, чем калий. Обычно он присутствует в виде незначительной примеси в полевых шпатах. Только в особых случаях создается его значительная концентрация и образуется редкий минерал цельзиан (бариевый полевой шпат), имеющий формулу  $Ba [Al_2Si_2O_8]$ . Подчеркнем, что главное условие вхождения бария в структуру полевых шпатов — величина ионного радиуса, а не валентность.

Аналогичным образом в распространенных минералах и горных породах избирательно задерживаются химические элементы, концентрация которых не так велика, чтобы они могли образовывать самостоятельные

---

<sup>1</sup> Нм — нанометр, миллиардная часть метра ( $1 \cdot 10^{-9}$  м).

минералы. Взаимное замещение ионов в кристаллической структуре благодаря близости их радиусов называется изоморфизмом. Это явление было установлено еще в начале прошлого века, но его значение для глобальной дифференциации рассеянных химических элементов получило оценку только в текущем столетии.

В результате изоморфизма рассеянные элементы закономерно накапливаются в определенных минералах. Полевые шпаты служат носителями бария, стронция, свинца, оливины — никеля и кобальта, цирконы — гафния и т. д. Такие элементы, как рубидий, рений, гафний, совершенно не образуют самостоятельных соединений в литосфере и полностью рассеяны в кристаллохимических структурах минералов-хозяев. По этому поводу В. И. Вернадский писал, что за учитываемыми нами формулами минералов находятся мириады рассеянных атомов. В глобальном плане разнообразные изоморфные замещения обеспечивают дифференциацию рассеянных элементов в процессе формирования кристаллического вещества земной коры.

### **Способность рассеянных элементов к образованию минералов и высоких локальных концентраций**

Приведенные в табл. 1 данные дают представление о некотором среднем содержании каждого из рассеянных элементов в земной коре в целом. Кларк — это интегрированная величина, характеризующая общий уровень концентраций элемента. В реальных объектах встречаются постоянные отклонения от этой величины как в сторону меньших, так и в сторону больших значений вплоть до образования самостоятельных минералов.

Как известно, для образования любого химического соединения требуется концентрация исходных компонентов не меньше минимальной, ниже которой реакция невозможна. Исследователь, экспериментируя в лаборатории, может использовать исходные реактивы в любом количестве, необходимом для того, чтобы реакция произошла и образовалось желаемое соединение. В условиях земной коры это невозможно, поэтому количество минералов значительно меньше числа искусственных неорганических соединений.

Способность к минералообразованию в известной мере зависит от величины кларка, наибольшая вероятность возникновения достаточно высоких концентраций у элементов с высоким кларком. Естественно, что соединений таких элементов в земной коре много. Так, например, число минералов кремния 500, алюминия и железа — примерно 350 каждого. Иное положение у низкокларковых элементов. Они способны образовывать минералы только при очень высокой степени концентрации. Это возможно не в каждом случае. Поэтому способность к минералообразованию рассеянных элементов неодинакова. Одни из них могут на небольших участках сильно увеличивать концентрацию и в определенных условиях даже приобретать значение главных элементов. В этом случае возникают их минералы. Другие очень редко или почти никогда не достигают необходимого уровня концентрации, при котором происходит образование их соединений.

Наши обыденные представления о редкости или распространенности элементов отчасти связаны с их способностью образовывать самостоятельные минералы. Эти представления часто не соответствуют фактическому соотношению кларков. Например, содержание галлия в земной коре в 300 раз больше, чем ртути. Но минералы галлия очень редки, а главный минерал ртути — киноварь встречается во многих местах. Люди давно обратили на него внимание и научились извлекать из него всем хорошо известную металлическую ртуть.

Способностью создавать очень высокие концентрации на небольших участках обладают только рассеянные элементы. Если максимальная степень концентрации металлов с высоким кларком (более 1%) может достигать 10—20, то для металлов с низким кларком эта величина обычно составляет несколько сот или тысяч. Степень концентрации рассеянных металлов в рудах промышленных месторождений характеризуется следующими показателями:

Марганец, медь, цинк, ванадий, ниобий	n·100
Свинец, никель, литий, олово, вольфрам, бериллий, уран, хром . . . . .	n·100—1 000
Золото, молибден, кобальт . . . . .	n·1 000—10 000
Ртуть, сурьма . . . . .	n·10 000—100 000

В месторождениях сосредоточены громадные количества металлов. По состоянию на 1976 г., общемиро-

вые запасы руд (в млн. т без СССР и социалистических стран) составляли: меди — 465; цинка — 214; свинца — 135; никеля — 96; молибдена — 8,4; олова — 6,7; кобальта — 4,0; сурьмы — 1,6; ртути — 0,4. Невольно возникает вопрос: не сконцентрирована ли основная часть металлов в месторождениях руд?

Таблица 2

Соотношение масс рассеянных металлов и их рудных концентратов

Металлы	Содержание металлов в «гранитном» слое в пределах суши, млрд. т		Общие мировые запасы металлов в рудах <sup>1</sup>	
	в толще мощностью в 1 км	во всем слое	млн. т	% от содержания в толще в 1 км
Титан . . . . .	1 327 590	22 453 200,0	480,00 <sup>2</sup>	0,00004
Цинк . . . . .	20 520	347 000,0	214,00	0,0010
Медь . . . . .	8 850	149 688,0	465,00	0,0053
Свинец . . . . .	6 440	108 864,0	135,00	0,0021
Никель . . . . .	10 460	176 904,0	96,00	0,00092
Кобальт . . . . .	2 940	49 669,0	4,06	0,00013
Олово . . . . .	1 090	18 371,0	6,76	0,00063
Вольфрам . . . . .	760	12 928,0	0,93	0,00011
Молибден . . . . .	530	8 845,0	8,41	0,0016
Сурьма . . . . .	80	1 361,0	1,63	0,0020
Ртуть . . . . .	13	224,0	0,44	0,0032
Золото . . . . .	0,5	8,0	0,05 <sup>2</sup>	0,0100

<sup>1</sup> без социалистических стран.

<sup>2</sup> ориентировочные данные.

Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют, что только в километровом слое верхней части земной коры в пределах суши содержатся такие количества металлов в рассеянном состоянии, по сравнению с которыми в месторождениях руд имеются всего лишь тысячные доли процента. Следовательно, основная масса металлов с низкими кларками находится в рассеянном состоянии, а в месторождениях руд сконцентрирована их незначительная часть. Здесь уместно вспомнить слова В. И. Вернадского: «Впечатление о ничтожности рассеяния в реальности исчезает; оно заменяется обратным: впечатлением грандиозности»<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Вернадский В. И. Очерки геохимии. М.—Л., 1934, с. 50.

Участки высоких (рудных) концентраций связаны с окружающими горными породами постепенными переходами. Рудные тела находятся как бы в чехле постепенно убывающей концентрации металлов. Такие образования получили название ореолов рассеяния. Первичные ореолы возникают одновременно с рудными телами и в результате одних и тех же процессов. Они имеют разнообразную конфигурацию в зависимости от геологического строения, состава вмещающих пород и условий рудообразования (рис. 1).

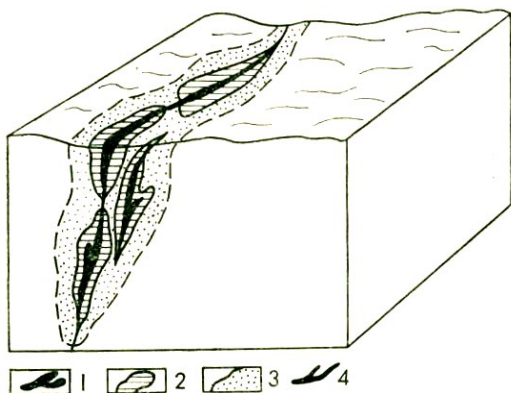


Рис. 1. Схема эндогенного ореола рассеяния рудного месторождения:

1 — рудные тела; 2 — внутренняя часть ореола, характеризующаяся значительной концентрацией рудообразующих элементов; 3 — наружная часть ореола со слабо повышенной концентрацией элементов; 4 — тектонические нарушения

В рудах наряду с одним или несколькими главными рудообразующими элементами присутствуют сопутствующие элементы, концентрация которых также повышена, хотя и не так сильно, как главных. Элементы-спутники часто образуют изоморфные замещения главных. Например, в цинковых рудах постоянно содержится кадмий, в меньшем количестве — индий, галлий, германий. В медно-никелевых рудах присутствует значительная примесь кобальта, в меньшем количестве — селена и теллура. Все эти сопутствующие элементы также рассеиваются вокруг рудных тел. Обладая неодинаковой

геохимической подвижностью, они образуют переходные зоны разной протяженности. В итоге состав и строение ореолов рассеяния очень сложны.

### **Распределение рассеянных элементов в земной коре и формы их нахождения**

Рассеянные элементы имеют различные химические свойства и неодинаковую способность к образованию минералов. Их концентрация в горных породах сильно варьирует. Все это свидетельствует о том, что рассеяние в земной коре осуществляется разными путями и на разном уровне дисперсности рассеивающихся компонентов. Соответственно можно выделить разные формы нахождения в земной коре рассеянных элементов.

Самой грубодисперсной формой рассеяния являются хорошо окристаллизованные, очень мелкие (обычно менее 0,01—0,02 мм в поперечнике) акцессорные<sup>1</sup> минералы. Они образуют механические включения в породообразующих минералах (рис. 2). Хотя содержание акцессориев весьма незначительно, концентрация рассеянных элементов в них настолько высока, что эти элементы образуют самостоятельные соединения. В кристаллических породах в качестве акцессориев присутствуют циркон  $Zr[SiO_4]$ , рутил, реже анатаз и брукит, имеющие однотипный состав  $TiO_2$ , апатит  $Ca_5[PO_4]_3F$ , магнетит  $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$ , ильменит  $FeTiO_3$ , монацит  $CePO_4$ , ксенотим  $YPO_4$ , касситерит  $SnO_2$ , хромит  $FeCrO_4$  и другие минералы группы шпинели, а также минералы группы колумбита (Fe, Mn),  $(Nb, Ta)_2O_6$  и некоторые другие. Содержание акцессориев в некоторых породообразующих минералах, как, например, в слюдах, относительно велико. На основании данных советских геохимиков В. Л. Барсукова (1974) и В. В. Ляховича (1972) можно заключить, что из всей массы рассеянного олова, содержащегося в мусковитах, от 15 до 55% приходится на мелкие включения касситерита, а в биотите в акцессорных минералах связано от 4 до 30% всего рассеянного титана.

---

<sup>1</sup> Акцессорные минералы, или акцессории (от латинск. *accessorius* — дополнительный, привходящий), — минералы, образующие ничтожную примесь в горных породах.

В некоторых минералах, преимущественно среди сульфидов и им подобных соединений, широко распространены так называемые структуры распада твердого раствора. Они возникают следующим образом. При высокой температуре вещество А, содержащее примесь ве-

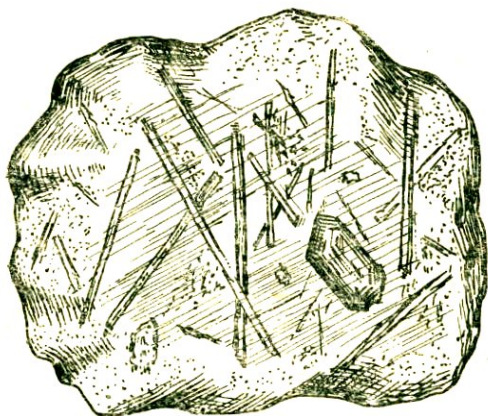


Рис. 2. Включения аксессуарных циркона (призматический кристалл) и апатита (тонкие вытянутые кристаллы) в зерне полевого шпата

щества В, сохраняет однородность. При понижении температуры вещество распадается на две твердые фазы, и в массе минерала-хозяина обособляются мелкие включения минерала-примеси. Примером могут служить распространенные явления «эмульсионной вкрапленности» халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  и станнина  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  в сфалерите  $\text{ZnS}$ , тонкие пластинчатые выделения ильменита  $\text{FeTiO}_3$  в магнетите  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ , мелкие выделения минералов серебра в галените  $\text{PbS}$ . Соответственно в сульфиде свинца присутствует ощутимая примесь серебра, в сульфиде — примесь олова и меди, в магнетите — примесь титана.

Применение поляризационного микроскопа и прозрачных шлифов позволило обнаружить в минералах не только мелкие твердые включения, но и микроскопические пустоты, заполненные остатками тех растворов, из которых осуществлялась кристаллизация (рис. 3).

Это явление, впервые специально рассмотренное более 100 лет назад основателем оптической петрографии английским ученым Г. Сорби, к настоящему времени всесторонне изучено. Микрополости в минералах обычно содержат жидкую и газовую фазы, а иногда мелкие

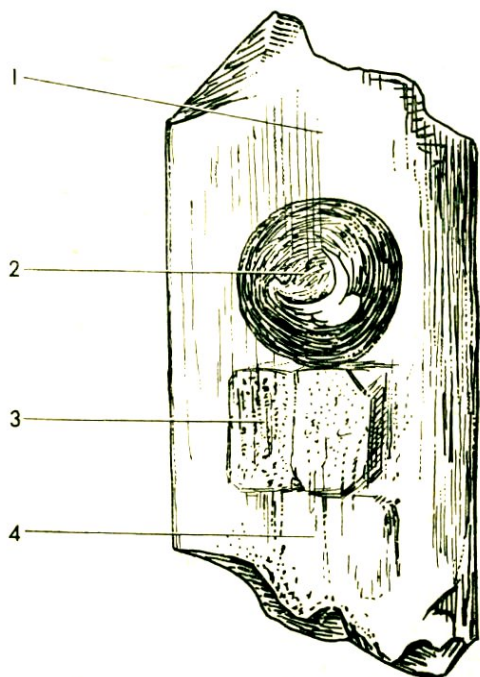


Рис. 3. Микрополость в кварце. Видны кристаллы сильвина (4), галита (3) и пузырек газа (2) в жидкой фазе (1)

кристаллы. Проблема жидких включений была основательно проанализирована американским минералогом У. Ньюхаузом [Newhouse, 1932], который отметил, что в составе жидкостей присутствуют тяжелые металлы в количестве до нескольких процентов. Некоторая часть примеси рассеянных элементов, легко экстрагируемая из тонко растертых мономинеральных проб, связана именно с жидкими включениями. Н. П. Ермаков (1972), изучив микровключения из флюорита, обнаружил в них

цинк и марганец в количестве  $p \cdot 10^{-1}\%$ , барий, хром, медь, никель и свинец —  $p \cdot 10^{-2}\%$ , титан —  $p \cdot 10^{-3}\%$ . В. Л. Барсуков (1974) приводит сведения о концентрации в жидких включениях свинца, цинка, меди, которые составляют в нерудном кварце тысячные и сотые доли г/л, а в кварце рудных зон достигают десятых долей

Таблица 3

Распределение свинца в минералах, слагающих граниты хребта Джумгол (по Таусону, 1961)

Минералы	Содержание минерала, %	Содержание свинца в минерале, мг/кг	Общее количество свинца в породе	
			мг/кг	%
Кварц . . . . .	35,3	4	1,4	5,4
Полевые шпаты . . . . .	59,5	40	23,8	91,5
Биотит . . . . .	3,7	20	0,7	2,7
Магнетит . . . . .	0,7	17	0,1	0,4
Всего:	—	—	26,0	100,0

г/л. В дальнейшем в жидких включениях были обнаружены свинец, цинк, медь, серебро, олово, литий и барий в концентрациях, много раз превышающих кларковые.

Тщательный анализ мономинеральных проб и использование электронного зондирования показали, что все без исключения порообразующие минералы содержат рассеянные элементы в очень дисперсной форме, которая не может быть обнаружена не только при помощи оптической, но и электронной микроскопии.

В результате многих тысяч анализов, выполненных в разных странах за последние 20—30 лет, обнаружилось, что все порообразующие минералы являются носителями рассеянных элементов. Именно в них сосредоточена основная масса рассеянных элементов, содержащаяся в земной коре. Зная содержание минералов-носителей и концентрацию в них рассеянных элементов, можно решить задачу геохимического баланса внутри конкретной горной породы. При изучении гранитов Тянь-Шаня было выявлено, что в кварце, несмотря

**Интенсивность аккумуляции рассеянных элементов  
в породообразующих минералах гранитоидов в зависимости  
от величины радиуса ионов**

Группы элементов	Радиус ионов, нм	Коэффициенты концентрации в минералах				
		в биотите	в роговой обманке	в К-полево-вом шпате	в плагио-клазе	в кварце

Элементы, аккумулирующиеся в железомagneзньных минералах

Mg <sup>2+</sup>	0,068					
Fe <sup>2+</sup>	0,074					
Fe <sup>3+</sup>	0,064					
V <sup>3+</sup>	0,074	5,0	4,8	—	—	—
Zn <sup>2+</sup>	0,074	8,0	6,0	0,4	—	0,3
Cu <sup>2+</sup>	0,074	2,2	1,5	0,3	—	0,3
Nb <sup>2+</sup>	0,069	7,0	1,0	0,4	0,4	0,2
Ti <sup>4+</sup>	0,068	7,6	3,5	—	—	0,2
Ni <sup>2+</sup>	0,068	19,0	3,9	1,1	—	0,5
Cr <sup>3+</sup>	0,063	3,7	3,1	—	—	—

Элементы, аккумулирующиеся в железомagneзньных минералах и более слабо — в кварце

Sn <sup>4+</sup>	0,071	25,5	7,0	1,0	1,0	3,5
Mo <sup>6+</sup>	0,062	6,0	3,4	1,5	1,5	2,5
W <sup>6+</sup>	0,062	5,0	1,0	1,5	1,4	1,8

Элементы, аккумулирующиеся в полевых шпатах и других калийсодержащих минералах

K <sup>+</sup>	0,133					
Pb <sup>2+</sup>	0,120	0,6	0,8	2,3	2,0	0,4
Sr <sup>1+</sup>	0,112	0,5	0,2	2,0	1,6	0,3
Ba <sup>2+</sup>	0,134	2,0	0,1	6,0	0,2	0,2
Rb <sup>1+</sup>	0,147	5,0	0,1	3,0	0,5	0,2

на ничтожную концентрацию свинца, заключено более 5% всей массы этого металла, содержащегося в породе (табл. 3). На этом примере видно важное значение минерала-носителя: хотя в биотите концентрация свинца в 5 раз больше, чем в кварце, масса металла в биотите в 2 раза меньше, чем в кварце.

Весьма ценные данные были получены В. В. Ляховичем (1972). Используя результаты нескольких тысяч анализов, он определил величины среднего содержания рассеянных элементов во всех минералах, слагающих гранитоиды. Если эти величины разделить на среднее

содержание соответствующих элементов в гранитах, то мы получим коэффициент концентрации. Он показывает, во сколько раз концентрация каждого элемента в порообразующем минерале возрастает или уменьшается по сравнению с породой в целом. Сопоставив коэффициенты с величиной радиуса ионов, можно обнаружить определенные закономерности (табл. 4).

Элементы, концентрация которых в несколько раз возрастает в железомagneзиальных силикатах, имеют величину ионного радиуса, близкую к такой, как у  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Элементы, избирательно аккумуляющиеся в полевых шпатах, имеют величину ионного радиуса, близкую к  $K^{1+}$ . Некоторые ионы, имеющие относительно большой радиус, накапливаются не только в полевых шпатах, но и в калийсодержащих железомagneзиальных минералах. Например, рубидий отчетливо концентрируется как в биотите, так и в калиевом полево-м шпате. Все это свидетельствует о вхождении части рассеянных элементов в кристаллохимические структуры порообразующих минералов согласно законам изоморфизма. В то же время многочисленны случаи, когда элементы присутствуют и даже в повышенной концентрации в минералах без какой-либо связи с изоморфизмом. Невозможно предполагать изоморфное вхождение свинца, цинка или другого металла в структуру кварца, образованную комбинацией ионов кремния и кислорода. Между тем кварц служит носителем многих рассеянных элементов. Разработан особый метод оценки потенциальной рудоносности горных пород и жил по содержанию в кварце лития, рубидия, бора.

Неизоморфные примеси зачастую обусловлены микровключениями. По-видимому, этим объясняется высокая концентрация вольфрама, молибдена и олова в кварце (табл. 4). Во всех минералах присутствует незначительная примесь элементов, характеризующаяся коэффициентом концентрации менее 1.

При экспериментальном изучении прочности закрепления рассеянных металлов в порообразующих минералах был обнаружен неожиданный эффект: при обработке тонко измельченной минеральной массы последовательными порциями слабых кислотных-щелочных растворов значительная часть металлов легко извлекалась при первой же экстракции, причем это не сопровождалось разрушением кристаллохимической структу-

ры минералов. При дальнейших обработках количество экстрагируемых металлов резко сокращалось или их извлечение даже совсем прекращалось (рис. 4).

Возникло предположение, что часть рассеянных элементов не входит в собственно кристаллохимическую структуру, а приурочена к дефектам реальных кристаллов. Дефекты представляют собой разного рода трещины, настолько мелкие, что недоступны для разрешительной способности оптического микроскопа. Легкость

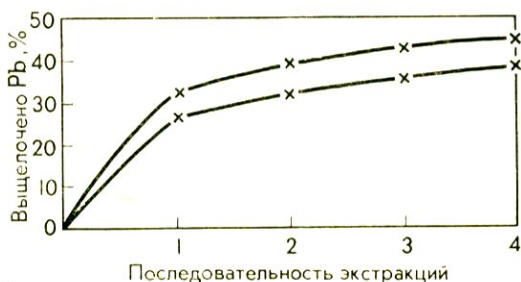


Рис. 4. Выщелачивание рассеянного свинца из двух образцов гранитоидов последовательными экстракциями (Л. В. Таусон, 1964)

извлечения рассеянных металлов объясняется тем, что они связаны с поверхностью минерала-носителя сорбционными (вандерваальсовскими) силами (Таусон, 1961; De Vore, 1955; Goni, Guillemin, 1964). В породообразующих силикатах эта форма нахождения рассеянных металлов составляет 10—20% от всей массы рассеянных металлов. В частности, непрочно связанная форма свинца в гранитах Тянь-Шаня образует от 12 до 18% всей массы рассеянного элемента.

В итоге проведенного обзора можно констатировать следующие формы нахождения рассеянных элементов в кристаллическом веществе земной коры.

#### А. Микроминералогические формы:

1. Элементы, входящие в акцессорные минералы.
2. Элементы, содержащиеся в микроскопических выделениях в результате распада твердых растворов.
3. Элементы, находящиеся во включениях остаточных растворов.

Б. Неминералогические формы:

4. Элементы, сорбированные поверхностью дефектов реальных кристаллов.
5. Элементы, входящие в структуру минерала-носителя по законам изоморфизма.
6. Элементы, находящиеся в структуре минерала-носителя в неупорядоченном состоянии.

Сочетание всех вышерассмотренных форм нахождения рассеянных элементов сильно зависит от многих факторов. Соответственно меняется и суммарное содержание рассеянного элемента в разных участках земной коры. Поэтому для объективной оценки содержания элемента используются методы математической статистики.

Прежде всего, необходимо выяснить закон распределения концентрации элементов в земной коре. Как отмечалось выше, из-за большого числа независимых причин величина концентрации элемента в разных пробах варьирует. Когда колебание величин зависит от достаточно большого числа примерно равнодействующих и взаимно независимых переменных, то распределение величин подчиняется так называемому нормальному закону Гаусса. Его графическое выражение — кривая с симметричными ветвями по обе стороны максимальной ординаты. При нормальном распределении наиболее вероятное значение — среднее арифметическое ( $\bar{x}$ ), которое совпадает с наиболее часто встречающимися значениями (модой). Растяннутость симметричной кривой по оси абсцисс, т. е. разброс значений в большую и меньшую стороны от моды, характеризуется средним квадратичным отклонением, которое обозначается  $\sigma$ .

Нормальное распределение может также проявляться не для самой величины, а для логарифма. Это логарифмически нормальный (логнормальный) закон распределения. В этом случае мода совпадает со средним геометрическим, а разброс значений характеризуется логарифмом  $\sigma$ .

В 1940 г. Н. К. Разумовский чисто эмпирически обнаружил, что содержание металлов в рудах соответствует логарифмически нормальному распределению. Л. Х. Аренс [Ahrrens, 1954; Аренс, 1964], обработав обширный материал, независимо от Разумовского установил, что распределение рассеянных элементов в магматических породах приближается к логарифмически нормальному закону. Многочисленные факты указыва-

ют на то, что распределение элементов с высокими кларками обычно подчиняется нормальному закону, а рассеянных — логнормальному. В этом еще раз проявляется принципиальное различие главных и рассеянных элементов.

Хотя нормальный и логнормальный — наиболее распространенные законы распределения химических элементов в земной коре, встречаются случаи и более сложных функций. Обычно это связано с взаимным наложением нескольких процессов рассеяния.

Среднее содержание химического элемента — это норма, геохимический фон для данного типа пород в определенном районе. Отклонения от среднего значения в большую сторону указывают на тенденцию к аккумуляции элемента, а в меньшую — на усиление его рассеяния. Используя статистическую обработку массовых аналитических данных, можно обнаружить участки повышенных концентраций и ореолы рассеяния месторождений. Кроме того, статистический анализ дает возможность установить закономерные изменения величины геохимического фона в пространстве и выявить геохимические провинции. В пределах этих провинций горные породы одного типа обладают выдержанными статистическими параметрами, в первую очередь величиной среднего содержания одного или нескольких рассеянных элементов. В однотипных породах, имеющих одинаковый химический состав, но находящихся в разных геохимических провинциях, величина среднего содержания некоторых рассеянных элементов значительно колеблется. Например, в гранитах разных провинций, имеющих практически одинаковое количество кремния, алюминия, железа и калия, содержание олова, свинца, молибдена и урана может различаться в 2—3 раза (Таусон, 1964). Это еще раз указывает на принципиальное различие элементов с высокими и низкими кларками.

Изложенный материал свидетельствует о неравномерности распределения рассеянных элементов в земной коре. Поэтому наряду с определением кларков, т. е. величины средней концентрации элементов в литосфере в целом, необходимо учитывать способность их концентрироваться или рассеиваться в различных объектах — разных типах горных пород или в однотипных породах, но находящихся в разных геохимических провинциях, в

рудах и пр. Чтобы количественно оценить неоднородность распределения химических элементов в земной коре, В. И. Вернадский ввел специальный показатель — кларк концентрации ( $K_k$ ). Его величина характеризует отклонение содержания элемента в данном объекте от кларка:

$$K_k = \frac{A}{K},$$

где  $A$  — содержание химического элемента в горной породе, руде, минерале и пр.;

$K$  — кларк этого элемента в земной коре.

Если кларк концентрации больше 1, то это указывает на обогащение элемента, если меньше — это означает снижение его содержания по сравнению с данными для земной коры в целом.

## ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ГИПЕРГЕНЕЗЕ

---

### Рассеянные элементы в остаточных и гидрогенных продуктах гипергенеза

Кристаллохимические структуры, возникшие в определенных условиях, теряют устойчивость в зависимости от изменения этих условий, что влечет за собой перегруппировку атомов и ионов и образование новых химических соединений. Поэтому на поверхности суши происходит глубокое преобразование твердого вещества земной коры в соответствии с определенными географическими условиями. Структуры гипогенных силикатов разрушаются и перестраиваются, возникают новые, создается особое природное образование — кора выветривания. В процессе ее формирования мобилизуется огромное количество элементов, которые переходят из неподвижного состояния в активное и мигрируют в природных водах в виде растворов. Одновременно в движение вовлекается большое количество твердых частиц различной степени дисперсности. Это также сопровождается закономерным перераспределением элементов. Сумму процессов преобразования твердого вещества земной коры на поверхности суши и перераспределения элементов под влиянием ландшафтно-геохимических условий, согласно А. Е. Ферсману (1922), обозначают термином «гипергенез».

Поведение рассеянных элементов при гипергенезе прежде всего зависит от формы их нахождения и устойчивости минерала-носителя. Все гипогенные минералы без исключения, попадая в область выветривания, оказываются в неравновесном состоянии. Можно говорить лишь о степени их устойчивости. В результате гипергенного преобразования железомagneзиальных силикатов в них полностью освобождается основная масса аккумулярованных рассеянных элементов — ванадия, хрома, цинка, меди, никеля, кобальта, ниобия; при вывет-

ривании полевых шпатов — стронция, бария, свинца, рубидия и др.

Проведенные эксперименты показали, что при выветривании рассеянные и главные химические элементы мобилизуются по-разному (Nalovic, 1977). Определенная часть рассеянных металлов, содержащихся в исходных силикатах, освобождается очень легко, зна-

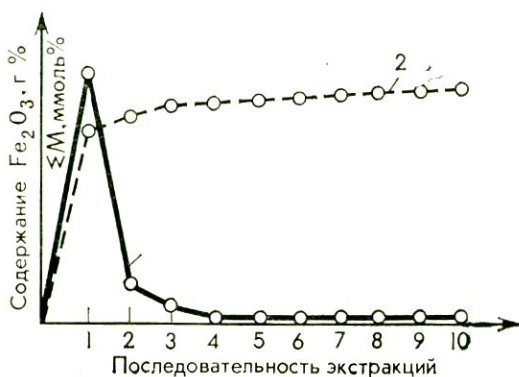


Рис. 5. Извлечение суммы рассеянных металлов (сплошная линия) и железа (пунктир) при воздействии слабыми щелочно-кислотными вытяжками на авгит (по данным L. Nalovic, 1977)

чительно раньше, чем начинает разрушаться кристаллохимическая структура минерала-носителя и в раствор переходят большие количества главных элементов (рис. 5). По-видимому, на первых стадиях гипергенного преобразования из порообразующих минералов извлекаются внеструктурные примеси, приуроченные к дефектам кристаллов, а также рассеянные элементы, связанные с газожидкими включениями. В дальнейшем освобождаются и другие формы, в том числе изоморфные примеси.

Даже устойчивые минералы в процессе гипергенеза теряют содержащиеся в них рассеянные элементы. Это связано с дроблением минеральных зерен. Одно из наиболее характерных проявлений преобразования вещества земной коры на поверхности суши — его прогрессирующее измельчение. Под влиянием суточных и се-

зонных колебаний температуры в минералах образуются трещины, приуроченные к дефектам кристаллов, а в породах — к контакту зерен. Расклинивающее действие пленок воды в тонких трещинах и давление льда в более крупных способствуют механическому раздроблению пород. При механическом измельчении устойчивых зерен (в первую очередь кварца) минеральной массой теряются относительно непрочные связанные элементы.

Из всего изложенного следует, что гипергенное преобразование кристаллического вещества земной коры сопровождается мобилизацией крупных масс рассеянных элементов. Это не означает, что на поверхности суши происходит только вынос этих масс. В сложном переплетении процессов их выноса и аккумуляции проявляется диалектичность процесса гипергенеза.

В результате прогрессирующего измельчения твердого вещества сильно увеличивается его удельная поверхность и соответственно — роль сорбционных явлений при перераспределении рассеянных элементов. Интенсивности процессов сорбции способствуют особенности строения гипергенных силикатов — глинистых минералов. Дело в том, что глинистые частицы имеют очень незначительные размеры (от нескольких мкм<sup>1</sup> и меньше) и большую суммарную удельную поверхность. Кроме того, структуры глубинных и гипергенных силикатов принципиально отличаются одна от другой. В структурах первых по всем трем направлениям развиты электростатические (ионные, ионно-ковалентные) связи. В глинистых минералах электростатические связи имеются только в пределах плоского пакета, а связь между пакетами осуществляется силами типа межмолекулярных. Поэтому рассеянные элементы не только сорбируются поверхностью высокодисперсных глинистых частиц, но также могут и входить в межпакетное пространство.

При изучении разных форм нахождения рассеянных металлов Л. В. Антропова (1975) обнаружила, что в гранитах одного из районов Казахстана сорбированные формы составляют 16% от общей массы рассеянного свинца, в глинах этого же района около 100%, а в песчаниках — 0. Этот пример хорошо иллюстрирует на-

---

<sup>1</sup> Микрометр (мкм) — одна тысячная часть мм или одна миллионная часть метра ( $1 \cdot 10^{-6}$  м).

правленность перераспределения рассеянного свинца при гипергенезе: его концентрацию в высокодисперсных аккумуляциях (глинах) и потерю — в обломочных (песчаниках).

Важное значение имеют физико-химические параметры обстановки, в которой происходит гипергенное преобразование породы (величина рН и химический состав водных растворов, окислительно-восстановительные условия, испарительная концентрация и пр.). Освобождающиеся из минерала-носителя ионы рассеянных элементов в соответствии со своими химическими свойствами попадают под воздействие условий среды. Они могут сохраняться в растворе и выноситься из коры выветривания или соосаждаться с выпадающими из растворов соединениями микроэлементов. Например, в породах существуют определенные количественные соотношения между кобальтом, никелем и хромом. В процессе выветривания пород и освобождения перечисленных элементов из минералов-носителей в окислительных условиях у ионов кобальта увеличивается заряд и уменьшается размер ионного радиуса: двухвалентные ионы кобальта с радиусом 0,072 нм превращаются в трехвалентные с радиусом 0,063 нм. В то же время заряд и величина ионов никеля и хрома не меняются. В силу этого связь кобальта со своими элементами-спутниками ослабевает или нарушается и возникает связь с ионом четырехвалентного марганца, радиус которого имеет величину 0,052 нм. Поэтому кобальт соосаждается с гидроксидами марганца.

Некоторые исследователи предполагают, что между гидроксидами железа и марганца, с одной стороны, и рассеянными металлами — с другой, существует особая форма связи. На поверхности суши в окислительной обстановке при значениях рН больше 6 гидроксиды железа имеют отрицательный заряд, поэтому они могут взаимодействовать с положительно заряженными катионами свинца, меди, цинка, никеля. При величине рН меньше 5 гидроксиды железа заряжаются положительно и происходит их взаимодействие с анионами типа  $\text{HMoO}_4$ . В результате этого кларк концентрации рассеянных металлов в скоплениях гипергенных гидроксидов железа и марганца всегда больше 1, а над рудными залежами нередко достигает величины в несколько сот и больше.

Рассеянные элементы могут по законам изоморфизма входить в состав новообразованных гипергенных минералов и при достаточной концентрации даже образовывать самостоятельные минералы. Например, оливин, содержащий изоморфную примесь никеля, преобразуется в серпентин, где примесь никеля возрастает. В дальнейшем в процессе выветривания серпентин превращается в нонтронит, в котором никеля становится еще больше. При высокой концентрации этого металла образуются особые минералы — силикаты никеля.

Следовательно, при гипергенезе происходит не только рассеяние химических элементов, но также и их закономерная аккумуляция. Заметим, что если в глубоких частях земной коры геохимия рассеянных элементов обусловлена преимущественно кристаллохимическими параметрами, то в процессах гипергенеза активно проявляются их химические свойства.

Типы кор выветривания весьма разнообразны. Это объясняется разным составом исходных горных пород и сильным варьированием условий корообразования. В самом первом приближении можно выделить две категории: коры остаточные, сохранившиеся на месте своего образования, и продукты выветривания, претерпевшие более или менее протяженное переотложение в пределах суши (переотложенные коры, по Б. Б. Полюнову). Внутри первой категории выделяются автоморфные (элювиальные) и гидроморфные коры.

Аutomорфные коры образуются на положительных элементах рельефа под воздействием нисходящих фильтрующихся почвенных вод. В профиле они представлены последовательной сменой горизонтов от конечных продуктов гипергенного преобразования до свежей исходной породы. Гидроморфные коры формируются в относительно пониженных элементах рельефа в условиях постоянного или сезонного близкого нахождения грунтовых вод, из которых осаждаются обильные аккумуляции химических элементов.

Мощные коры, сформированные в результате длительного (миллионы лет) гипергенного преобразования гранитоидов и кристаллических метаморфических пород, имеют в верхней части профиля белый, интенсивно выщелоченный горизонт. Он сложен каолинитом, или метагаллуазитом, и остаточным кварцем, если таковой присутствовал в исходной породе. Из этого горизонта

вынесена значительная часть рассеянных элементов. Так что, несмотря на разнообразие состава исходных пород, для верхнего горизонта кор этого типа характерно низкое содержание почти всех рассеянных элементов.

В табл. 5 приведены данные для каолиновой коры выветривания одного и того же верхнемезозойского воз-

Таблица 5

Содержание и кларки концентрации рассеянных элементов в каолиновом горизонте древней коры выветривания

Элементы	Уганда		Южный Урал		Элементы	Уганда		Южный Урал	
	Содержание, 1·10 <sup>-4</sup> %	Кларк концентрации	Содержание 1·10 <sup>-4</sup> %	Кларк концентрации		Содержание, 1·10 <sup>-4</sup> %	Кларк концентрации	Содержание, 1·10 <sup>-4</sup> %	Кларк концентрации
Ti	2 700	0,6	4 970	1,1	Zn	70	1,0	53	0,8
Mn	18	<0,1	406	0,4	Mo	2	1,3	—	—
V	78	0,5	105	0,8	Sc	14	0,6	15	0,7
Cr	100	1,0	32	0,3	Nb	30	1,5	—	—
Ni	26	0,3	37	0,5	Zr	101	0,6	138	0,8
Co	10	0,4	13	0,5	Ga	31	1,9	27	1,8
Cu	9	0,4	41	0,8	Sr	<40	<0,1	105	0,2
Pb	18	1,4	34	2,6	Ba	45	0,1	75	0,2

раста, но весьма разобщенных районов: Экваториальной Африки и Урала. Оба объекта характеризуются кларками концентрации меньшими 1 для преобладающей части рассеянных металлов и устойчиво высокой концентрацией лишь двух элементов — галлия и свинца. На фоне этих общих закономерностей микроэлементарный состав кор отражает особенности исходных пород, их провинциальную и металлогеническую специфику. В частности, в уральских корах содержится больше меди, никеля и кобальта, чем в корах Уганды, в которых в свою очередь больше ниобия и галлия.

При формировании кор выветривания гипербазитов происходит, наоборот, возрастание некоторых рассеянных металлов, особенно никеля, кобальта и хрома, содержание которых достигает промышленных концентраций. Подобное явление установлено в корах выветривания гипербазитов Новой Каледонии, Кубы, а также

Урала, где такие коры были впервые детально изучены.

Многие акцессорные минералы обладают высокой устойчивостью в зоне гипергенеза. Связанные с ними рассеянные элементы (цирконий, гафний, торий, редкие земли и др.) остаются в инертном состоянии и при сильном выносе других элементов могут даже проявлять остаточное обогащение. Особенно эффектна остаточная концентрация рассеянных элементов при выветривании карбонатитов. Эта необычная вулканическая порода состоит не из силикатов, а из сравнительно легкорастворимых карбонатов. В то же время в породе содержатся разнообразные редкометалльные акцессорные минералы. Они постепенно накапливаются на поверхности в результате растворения карбонатной массы. В карбонатитах Замбии присутствует примесь редкого ниобиевого минерала — пирохлора, благодаря которому в породе содержится 0,4% ниобия. В результате растворения карбонатной массы и остаточного накопления пирохлора концентрация ниобия возрастает до 1,6% (Хокс, Уэбб, 1964).

Своеобразна автоморфная кора, образованная на локальных концентрациях рассеянных элементов. Руды цветных и редких металлов обычно содержат сернистые соединения, часто довольно обильные. Процессы гипергенного преобразования сульфидов обуславливают характерный профиль выветривания. В верхней части месторождений, где свободно циркулирует атмосферный воздух и просачиваются вниз атмосферные осадки, происходит окисление сульфидов металлов до хорошо растворимых сульфатов, которые легко вымываются и переносятся с водой вниз. В самом верхнем горизонте идет не только окисление, но и гидролиз сульфатов железа с образованием оксидов железа. Скопления бурых железняков на поверхности (так называемая железная шляпа) не только маркируют выходы руды, но также содержат рассеянные металлы, сорбированные и осажденные гидроксидами железа. По этим примесям можно судить о составе руд. Ниже уровня трещинных вод находится область дефицита кислорода, здесь протекают процессы восстановления. Металлы, которые поступают сюда сверху в составе сульфатных растворов, выпадают в форме гипергенных сульфидов. Этот горизонт геологи называют зоной цементации или вторичного обогащения.

По содержанию и соотношению рассеянных металлов верхний горизонт коры выветривания сульфидных месторождений четко отличается от других гипергенных железооксидных образований (табл. 6). В железных шляпах значительно выше концентрация меди, свинца, цинка, а также некоторых других элементов (золота, серебра, селена). Сильно различается величина отношения медь : никель, которое в железных шляпах в десятки и сотни раз больше, чем соответственно в ла-

Таблица 6

Содержание некоторых рассеянных металлов в разнотипных гипергенных железооксидных образованиях Кубы,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Типы железооксидных образований	Содержание металлов			Отношение Cu : Ni
	меди	свинца	цинка	
Железная шляпа сульфидных месторождений	$p \cdot 1\ 000$	$p \cdot 100$	$p \cdot 100$	больше 10 $\cong 1$
Латеритные кирасы	$p \cdot 100$	$p \cdot 10$	$0,5 p \cdot 100$	
Верхний железооксидный горизонт коры выветривания гипербазитов	$p$	$p$	$p \cdot 10$	меньше 0,1

теритных панцирях и верхнем железооксидном горизонте автоморфной коры гипербазитов.

В отрицательных элементах рельефа процессы гипергенеза протекают под постоянным или периодическим воздействием близко расположенных грунтовых вод, из которых систематически осаждаются определенные химические соединения. Поэтому при формировании гидроморфных кор ведущую роль играет не вынос, а аккумуляция рассеянных элементов, когда накапливаются элементы, которые были удалены из автоморфных кор. Такое явление получило название геохимического сопряжения. Классический пример гидроморфной коры — латеритные панцири, широко распространенные на территории тропиков. В результате водородной аккумуляции содержание активно мигрирующих рассеянных элементов (меди, цинка, ванадия, хрома и др.) в латеритах на математический порядок больше, а слабомигрирующих (циркония, ниобия, галлия) в несколько раз больше, чем в автоморфных корах, связанных

геохимическим сопряжением. Другой распространенный пример гидроморфных кор — карбонатные коры, типичные для засушливых тропических и субтропических стран. В них особенно интенсивно концентрируются стронций.

### **Рассеянные элементы в рыхлых переотложенных продуктах выветривания и минералого-геохимические провинции**

В результате процессов денудации и выравнивания поверхность суши более чем на 90% покрыта переотложенными и перемещенными продуктами выветривания. Толща этих отложений имеет исключительно важное значение для геохимии биосферы. Именно она служит ареной взаимодействия диспергированного минерального вещества земной коры с наземным биосом, природными водами и атмосферой. На перемещенных продуктах выветривания формируются почвы, они образуют литогенную основу современных ландшафтов. Рассеянные элементы, поступающие в биологический круговорот и мигрирующие в ландшафтах, в значительной части исходят из этих отложений.

Переотложенные массы состоят из обломочных и высокодисперсных компонентов. Чем сильнее были выветрены исходные породы, тем больше устойчивых минералов в обломочной части покровных отложений. Высокой устойчивостью обладают кварц и некоторые акцессорные минералы: ильменит, магнетит, циркон, рутил, брукит, анатаз, хромшпинелиды, корунд, гранаты, турмалины и др. Эти минералы имеют высокую удельную массу (более 3 г/см<sup>3</sup>) и образуют тяжелую фракцию обломочных компонентов. В эту фракцию могут также входить другие тяжелые минералы, слабоустойчивые в зоне гипергенеза. К ним относятся разнообразные сульфиды, оливины, пироксены, амфиболы, слюды.

Как видно из данных табл. 7, составленной автором по материалам В. В. Ляховича (1974), тяжелые минералы — концентраторы многих рассеянных элементов. Так, например, медь концентрируется в магнетите, свинец — в гранатах и сфене, цинк — в ильмените и турмалине, стронций — в эпидоте и сфене, в цирконе помимо основного катиона (циркония) в большом количестве имеется скандий. Особенно выделяются минералы тита-

на (ильменит, рутил, сфен), в которых на два — четыре математических порядка больше ниобия, тантала, молибдена, олова и некоторых других элементов по сравнению с земной корой.

Чем больше тяжелых минералов, тем выше содержание рассеянных элементов в переотложенных продуктах выветривания. Однако, как правило, содержание тяжелой фракции очень невелико, часто значительно меньше 1% от общей массы переотложенного вещества. В силу

Таблица 7

Среднее содержание рассеянных элементов  
в устойчивых акцессорных минералах гранитоидов,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Минералы	Элементы											
	Pb	Zn	Cu	W	Sn	Mo	Ta	Nb	Ga	Ge	Sc	Sr
Ильменит . . .	3	867	36	63	99	8	262	2 081	4	1	57	—
Магнетит . . .	24	238	76	5	25	13	62	252	21	3	7	—
Эпидот . . .	32	8	35	6	30	2	—	18	11	2	13	1 034
Гранат . . .	180	10	22	—	24	7	8	73	25	10	80	424
Циркон . . .	112	—	31	66	54	10	40	239	0,4	0,4	143	—
Рутил . . .	—	40	27	672	605	183	1 500	1 872	—	300	47	84
Сфен . . .	221	500	30	35	255	82	240	1 924	4	2	10	2 195
Турмалин . . .	137	175	12	—	29	9	2	30	90	36	35	45

этого для баланса рассеянных элементов важное значение приобретают минералы-носители, которые имеют удельную массу менее  $2,9 \text{ г/см}^3$  и составляют легкую фракцию. Ее главными компонентами являются кварц и калиевые полевые шпаты, к которым в разных регионах добавляются некоторые другие (халцедон, слюды, обломки местных пород и т. п.). Чем сильнее выветрен материал, тем больше в его обломочной части кварца и меньше рассеянных элементов, так как в кварце их концентрация наиболее низка.

Высокодисперсная часть переотложенного материала представлена преимущественно глинистыми минералами — каолинитом, метагаллуазитом, монтмориллонитом, нонтронитом, гидрослюдой и различными смешанослойными. В меньшем количестве присутствуют минералы группы оксидов и гидроксидов железа, алюминия, а также аморфные некристаллические образования. Частицы этих минералов имеют величину от 1—

2 мкм и менее. В высокодисперсной массе аккумулярованы многие рассеянные элементы.

В силу особенностей строения разные минералы концентрируют неодинаковое количество элементов. Глинистые минералы со структурой, в которой расстояние между пакетами стабильно, имеют ограниченную сорбционную способность. Например, емкость поглощения каолинита обычно не более 10 мг-экв на 100 г. Сильно набухающие минералы, в которых межпакетное рас-

Таблица 8

Распределение рассеянных элементов по главным компонентам покровных суглинков Владимирского ополя,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Элементы	Обломочные частицы			Высокодисперсные частицы (фракция $\leq 0,001$ мм)	Элементы	Обломочные частицы			Высокодисперсные частицы (фракция $\leq 0,001$ мм)
	тяжелая фракция	легкая фракция	кварц			тяжелая фракция	легкая фракция	кварц	
Ti	100 000	1 000	55	4 500	Cu	100	10	6	60
Mn	3 000	2 000	35	1 000	Zn	300	—	—	100
V	100	10	10	100	Pb	1 000	30	—	10
Cr	200	30	45	600	Ga	30	10	—	60
Ni	300	10	—	80	Zr	10 000	60	10	110
Co	30	10	—	10					

стояние может значительно увеличиваться, энергично сорбируют рассеянные элементы. Емкость поглощения монтмориллонита в 10 раз больше, чем каолинита. Гидрослюды и смешанослойные минералы обладают величиной емкости поглощения в несколько десятков мг-экв на 100 г. В зависимости от минералогического состава высокодисперсной фракции содержание в ней рассеянных элементов меняется.

Следовательно, чтобы получить представление о распределении рассеянных элементов в переотложенных продуктах выветривания конкретного района, необходимо наряду с определением элемента в общей массе отложений установить его концентрацию в обломочной части, тяжелой фракции, во фракции меньше 1 мкм, а в ряде случаев — в обломочном кварце. В качестве примера приведем наши данные для одного из районов Европейской части СССР (табл. 8).

Концентрация рассеянных элементов очень контрастно меняется по главным компонентам покровных отложений. Наиболее низкие значения относятся к обломочному кварцу. По этой причине в рыхлых покровных отложениях песчаного состава содержание рассеянных элементов, как правило, ниже, чем в суглинистых. Это различие тем заметнее, чем меньше сохранилось неустойчивых минералов и чем больше кварца в обломочной части покровных отложений. Следует отметить, что концентрация рассеянных элементов в обломочных минералах (и, в частности, в кварце), как правило, более низкая, чем в этих же минералах, находящихся в свежих горных породах. Это связано с тем, что обломки исходных пород в процессе выветривания и многократного переотложения претерпели сильное дробление, а непрочно связанные элементы были выщелочены природными водами. Наиболее высокие концентрации приурочены к фракциям меньше 1 мкм и тяжелой.

Продукты выветривания после переотложения вновь подвергаются гипергенному преобразованию, часто в условиях, совершенно не похожих на те, в которых формировались автоморфные коры. При этом происходит разрушение неустойчивых минеральных форм и очередное перераспределение химических элементов. Результат этих процессов проявляется в виде различных новообразований — конкреций, стяжений, друз кристаллов и т. п. — в толщах переотложенного материала. Следовательно, здесь необходимо различать проявления двух стадий гипергенеза: прогенетической, которая имела место до размыва и переотложения продуктов выветривания, и эпигенетической, осуществлявшейся после их отложения. Рассеянные элементы закономерно распределяются по эпигенетическим новообразованиям разного состава. Наиболее высокие концентрации установлены в новообразованиях гидроксидов железа и марганца. В карбонатных новообразованиях значительные концентрации образует только стронций.

Все перечисленные процессы способствуют более сильному варьированию содержания рассеянных элементов по сравнению с главными в толще переотложенных продуктов выветривания. При этом вскрывается глубокое различие геохимии этих двух групп химических элементов. Статистический анализ весьма многочисленных данных показал, что распределение концент-

раций главных элементов обычно приближается к нормальному закону, а рассеянных — чаще к логарифмически-нормальному (Добровольский, 1966).

Гипергенный покров внетропической суши образован в основном разными типами плейстоценовых отложений, их общая особенность — преобладание дальнеприносных компонентов над местными. Минералого-геохимические особенности преимущественно связаны с составом исходных пород областей сноса. Сопоставив уровни

Таблица 9

Содержание некоторых рассеянных элементов  
в лёссовидных суглинках разных районов,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Элементы	Южный Казахстан (Добровольский, 1966)	Западная Сибирь (Добровольский, 1967)	Украинский кристаллический щит (Мицкевич, 1971)	Центральная часть Белоруссии (Дубниковский, 1975)	Элементы	Южный Казахстан (Добровольский, 1966)	Западная Сибирь (Добровольский, 1967)	Украинский кристаллический щит (Мицкевич, 1971)	Центральная часть Белоруссии (Дубниковский, 1975)
Mn	780	930	550	397	Zn	55	60	50	—
V	97	71	60	91	Ni	20	22	20	22
Cr	65	70	60	71	Co	14	6	7	8
Cu	49	24	16	15	Sr	94	40	37	21
Pb	12,5	20	20	—	Ba	89	70	60	63

содержания рассеянных элементов в отложениях однотипного гранулометрического состава, можно выявить их общие и провинциальные черты (табл. 9).

Общая геохимическая особенность покровных отложений внетропической территории — пониженное содержание преобладающей части химических элементов — объясняется тем, что эти отложения представлены продуктами выветривания, из которых выщелочены и удалены многие химические элементы. Кларк концентрации большей части рассеянных металлов, содержащихся в плейстоценовых отложениях, меньше 1. Исключение составляют свинец и галлий, кларки концентрации которых во всех изученных районах больше 1.

Некоторые рассеянные элементы весьма чувствительно реагируют на изменение физико-географических условий. В частности, усиление аридности и связанное с этим повышение рН почвенно-грунтовых растворов со-

проводятся увеличением концентрации стронция. В результате этого в покровных отложениях возрастает отношение концентраций стронция и бария. Величина отношения  $Sr : Ba$  в покровных отложениях центральных районов Европейской части СССР меньше 1, в степной зоне Северного Казахстана — около 1, в полупусты-

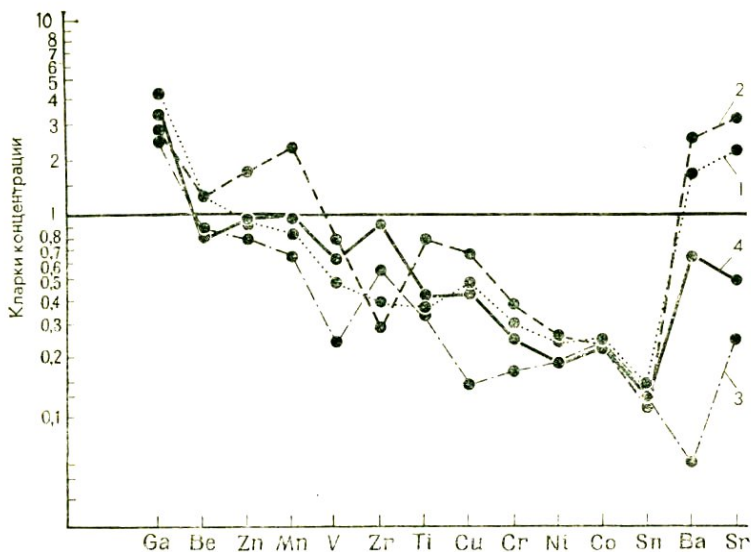


Рис. 6. Совмещенные кривые кларков концентрации рассеянных элементов в покровных отложениях разных районов:

1 — лёссовидные суглинки юго-западного Прибалхашья; 2 — лёссовидные суглинки Северного Казахстана; 3 — ледниковые суглинки северо-западной части Русской равнины; 4 — ледниковые и покровные суглинки центральных районов Русской равнины

ных ландшафтах Южного Казахстана — больше 1, а в таких экстрааридных условиях, как плато Устюрт, превышает 10 (Добровольский, 1960). Особенно активно концентрируется стронций в новообразованиях, типичных для аридных ландшафтов, — карбонатных и гипсовых. Так, например, в карбонатных конкрециях из лёссовидных отложений Северного Казахстана отношение  $Sr : Ba$  равно 3, Южного Казахстана — 7, а в карбонатных корках Сирии — 15. В гипсовых конкрециях Северного Казахстана это отложение составляет 5, Южного Казахстана — 25, в гипсовых корках Сирии — 50.

В покровных отложениях хорошо выражены провинциальные отличия микроэлементарного состава. Так, например, для покровных плейстоценовых отложений Казахской герцинской платформы характерно относительно повышенное содержание титана, ванадия, меди, свинца и молибдена, Русской равнины — циркония, Приуралья — никеля, кобальта, меди. Наглядную картину провинциальных особенностей микроэлементарного состава покровных отложений разных районов дают совмещенные кривые кларков концентрации (рис. 6).

В итоге закономерного изменения содержания и соотношения минералов-носителей и связанных с ними рассеянных элементов в рыхлой толще переотложенных продуктов выветривания образуются минералого-геохимические провинции. Еще более конкретно проявляются провинциальные черты микроэлементарного состава в тропиках. Это обусловлено тем, что большая часть тропической суши лишена мощного покрова дальнепринесенного — ледникового или эолового — материала.

Изменение содержания рассеянных элементов в перемещенных продуктах выветривания проявляется не только на большой территории в виде провинциальных различий, но и на ограниченной площади, очень контрастно, в форме геохимических аномалий.

При разрушении находящихся близ поверхности руд происходит энергичное рассеяние металлов и рыхлые покровные образования закономерно обогащаются рудным материалом. Вокруг рудных тел возникают так называемые ореолы рассеяния, впервые обнаруженные и изученные советским геохимиком Н. С. Сафроновым (1936). Под воздействием такого активного агента механического переноса, как движущийся ледник, образуются веероподобные ореолы рассеяния. Размеры участков повышенного содержания рассеянных металлов достигают 2—3 км. Еще более протяженны потоки рассеяния, вытянутые по долинам периодических или постоянных водотоков. Под воздействием силы тяжести обломки руд механически перемещаются вниз по склону. Этому способствуют явления солифлюкции — медленного течения по склонам периодически переувлажняемых грунтовых масс. В этом случае образуются слабо вытянутые, часто эллиптические ореолы рассеяния.

В результате процессов планации (выравнивания рельефа) на пологих поверхностях формируются элюви-

Элювиально-делювиальные стложения. Они состоят из смеси местных компонентов с большим количеством неместного материала, принесенного плоскостным поверхностным стоком или ветром. В этих условиях формируются ореолы рассеяния неправильной, более или менее изометричной формы. Их характерной особенностью является быстрое уменьшение концентрации рассеивающихся элементов снизу вверх и сокращение площади ореола от рудного тела к дневной поверхности.

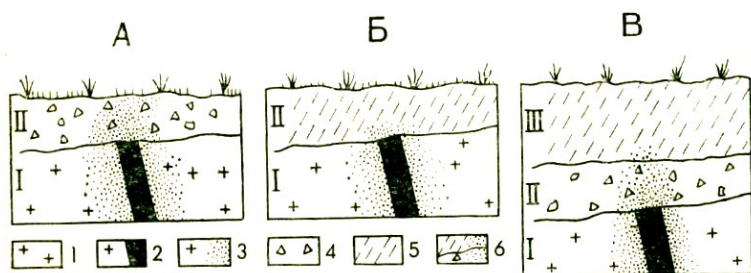


Рис. 7. Схема вторичного ореола рассеяния в покровных отложениях:

А — открытый ореол; Б — угнетенный ореол; В — погребенный ореол; I — коренные породы; 2 — рудное тело; 3 — эндогенный ореол рассеяния; 4 — элювиально-делювиальные покровные отложения; 5 — лёсс; 6 — область повышенных концентраций рассеивающихся рудных элементов в покровных отложениях

Отложения, в составе которых преобладают обломки местных пород, благоприятны для образования открытых, т. е. выходящих на дневную поверхность, ореолов (рис. 7, А). В отложениях, где доминируют дальнепринесенные компоненты, обычно образуются плохо выраженные, угнетенные ореолы (рис. 7, Б). Перерыв в накоплении отложений и изменение их состава могут вызвать образование захороненного (погребенного) вторичного ореола рассеяния (рис. 7, В).

Взятие проб рыхлых отложений с последующим спектральным анализом для обнаружения вторичных ореолов рассеяния рудных месторождений получило название металлотрии. Посредством металлотрических работ были обнаружены крупные месторождения олова, вольфрама, молибдена, цинка, свинца и других металлов. Металлотрия быстро завоевала популярность во всем мире. Объем этих исследований быстро

нарастал и к середине 50-х годов достиг нескольких миллионов определений в год. Обширная аналитическая информация позволила выяснить, что вторичные ореолы рассеяния имеют различный характер в зависимости от мощности, состава и генезиса покровных отложений.

Неравномерность распределения и содержания рассеянных элементов, по-видимому, одна из существенных закономерностей природы, еще недостаточно выясненных. Типичная для вещества земной коры в целом, она приобретает особо важное значение для рыхлого покрова суши как важной части биосферы. В этой связи большой интерес представляют пространственные проявления неравномерности содержания рассеянных элементов — минералого-геохимические провинции и геохимические аномалии разного происхождения. Можно предполагать, что изменчивость концентраций рассеянных элементов на поверхности суши сыграла определенную роль в эволюции наземной жизни и многообразии ее форм.

## РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЖИВОМ ВЕЩЕСТВЕ И ПОЧВЕННОМ ПОКРОВЕ ПЛАНЕТЫ

---

### Кларки живого вещества

В начале 20-х годов текущего столетия В. И. Вернадский сформулировал представление о живом веществе как о совокупности живых организмов, выраженной массой и химическим составом. Это открыло возможности для сопоставления живых организмов с другими, косными компонентами природы — горными породами, водами, атмосферным воздухом — и позволило приступить к количественному изучению взаимосвязи между ними.

Одной из первых задач было определение состава живого вещества Земли и, в частности, кларков рассеянных элементов. Работы в этой области были начаты В. И. Вернадским и активно продолжены А. П. Виноградовым, который впервые рассчитал среднее содержание химических элементов в суммарном веществе живых организмов (1935). Позже эти расчеты были проведены Д. Уэббом и У. Фироном (1937). Содержание рассеянных элементов в живом веществе не остается таким, как в земной коре, а определенным образом меняется. Например, в литосфере титана в 100 раз больше, чем цинка, а в живом веществе больше цинка. Биос Земли не механически поглощает рассеянные элементы, содержащиеся в земной коре в определенном соотношении, а совершает их направленное перераспределение.

Чтобы оценить степень и интенсивность этого процесса, необходимо возможно более точно определить величину кларков живого вещества. Это очень сложная задача.

С одной стороны, концентрация рассеянных элементов в разных организмах неодинакова. Проявления этой неодинаковости очень разнообразны: содержание элемента в живом организме меняется в зависимости от его систематического положения и среды обитания, ус-

ловий конкретной обстановки, стадии развития организма и пр. В первую очередь заметны различия организмов моря и суши. Известно, что в морских животных в сотни раз больше йода, чем в животных суши, а в морских водорослях этого элемента может быть в ты-

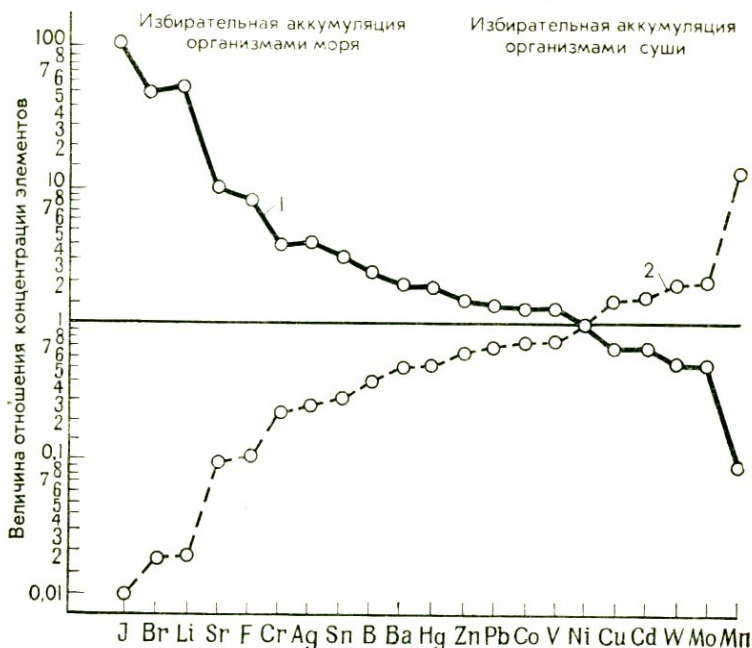


Рис. 8. Соотношение средних концентраций рассеянных элементов в растительности моря и суши

Величина соотношения: 1 —  $\frac{\text{концентрация в растениях моря}}{\text{концентрация в растениях суши}}$ ;  
2 —  $\frac{\text{концентрация в растениях суши}}{\text{концентрация в растениях моря}}$

сячи раз больше, чем в наземных растениях. На графиках (рис. 8) показано, как меняется величина отношения концентрации элементов в растениях моря и суши. В левой части графика расположена область повышенных концентраций химических элементов в растительности Мирового океана, справа — суши. В морских водорослях в десятки раз выше концентрация йода, брома, лития, стронция, в несколько раз — хрома,

серебра, олова, бора и бария. Содержание цинка, кобальта, никеля, ванадия и кадмия в растительной массе континентов и Мирового океана близки. В фитомассе суши более высоки концентрации марганца, рубидия, молибдена, вольфрама.

Не менее значительно варьируют концентрации рассеянных элементов и внутри совокупностей организмов суши или моря. Например, в разных видах распространенных морских животных — асцидий концентрация тяжелых металлов колеблется в десятки и сотни раз. Аналогичная картина наблюдается среди наземных животных. В муравьях одного рода (*Camponitinae*) концентрация марганца составляет сотые доли процента живой массы, а в муравьях другого рода (*Ponopinae*) снижается до сотысячных долей процента (Виноградов, 1963). Неодинаково содержание рассеянных элементов в одних и тех же организмах, но обитающих в разных местах. В асцидиях Черного моря ванадия в 8—100 раз и свинца — в 10—80 раз больше, чем в этих же животных из Охотского моря (Ковальский и др., 1974). Концентрация элементов сильно варьирует в однотипных организмах даже на площади одного и того же района. Среднее содержание лития в распространенных семействах травянистой растительности бассейна реки Зеравшан меняется в 100 раз (Ездакова, 1976).

С другой стороны, массы разных организмов — носителей рассеянных элементов сильно различаются между собой. Важно учесть это обстоятельство, так как величина среднего содержания элемента в живом веществе планеты зависит не столько от его концентрации во всех организмах, сколько от тех, которые составляют преобладающую часть биомассы. Как отмечено выше, в морских водорослях очень много йода, а в наземной растительности мало, но масса водорослей в 10 тыс. раз меньше, чем растительности суши. Следовательно, кларк йода в живом веществе Земли будет в основном определяться содержанием этого элемента в наземной растительности. Не удивительно поэтому, что разные авторы сильно расходились в оценке величины кларков рассеянных элементов.

В настоящее время установлено, что основную часть биомассы Земли составляет наземная растительность. Ее величина примерно в 200 раз больше суммарной массы всех живых организмов Мирового океана.

## Содержание рассеянных элементов в растительности континентов

Элементы	Среднее содержание, 1·10 <sup>-4</sup> %			Суммарное количество элемента в фитомассе континентов, млн. т	Элементы	Среднее содержание, 1·10 <sup>-4</sup> %			Суммарное количество элемента в фитомассе континентов, млн. т
	в золе	в сухой фитомассе	в живой фитомассе			в золе	в сухой фитомассе	в живой фитомассе	
Mn	4 800	240,0	96,0	600,0	Co	20	1,0	0,4	2,5
Zn	1 000	50,0	20,0	125,0	La	15	0,8	0,3	1,9
Sr	800	40,0	16,0	100,0	Y	15	0,8	0,3	1,9
Ti	650	32,5	13,0	81,0	Mo	12	0,6	0,2	1,5
B	500	25,0	10,0	62,5	I	6	0,3	0,12	0,75
Ba	450	22,5	9,0	56,0	Sn	5	0,25	0,10	0,63
Cu	200	10,0	3,2	25,0	As	3	0,12	0,06	0,38
Zr	150	7,5	3,0	18,8	Cs	3	0,12	0,06	0,38
Rb	100	5,0	2,0	12,5	Be	2	0,10	0,04	0,25
Br	80	4,0	1,6	10,0	Se	1	0,05	0,02	0,13
F	70	3,5	1,4	8,8	Ga	1	0,05	0,02	0,13
Pb	50	2,5	1,0	6,3	Ag	0,6	0,03	0,012	0,075
Ni	40	2,0	0,8	5,0	U	0,4	0,02	0,008	0,050
Cr	35	1,8	0,7	4,4	Hg	0,25	0,012	0,005	0,031
V	30	1,5	0,6	3,8	Sb	0,1	0,005	0,002	0,013
Li	30	1,5	0,6	3,8	Cd	0,1	0,005	0,002	0,013

С середины текущего столетия при решении некоторых чисто прикладных задач одновременно с развитием теоретических исследований стала поступать информация о содержании рассеянных элементов в биологических объектах, преимущественно в растениях. В итоге накопились обширные данные о содержании рассеянных элементов в золе наземной растительности. Так как именно эта растительность образует основную массу живого вещества планеты, то полученные сведения особенно важны для представления о кларках живого вещества. Используя опубликованные данные и результаты собственных исследований, автор рассчитал содержание рассеянных элементов в растительности континентов (табл. 10).

Существует несколько вариантов выражения химического состава биологических объектов. Состав можно рассчитывать на живую (сырую) массу организма,

на массу сухого органического вещества, а также на золу, т. е. на сумму твердых минеральных веществ, оставшихся после сжигания. Каждый из этих трех вариантов используется для определенных целей. Живой вес наиболее полно характеризует массу организма, но содержание непрочно связанной воды в различных биологических объектах так сильно меняется, что это затрудняет сопоставление концентрации в них рассеянных элементов. Например, в планктоне содержится более 99% слабосвязанной воды, а в стволах деревьев — около 60%. Расчет на абсолютно сухое органическое вещество, т. е. высушенное до постоянного веса при температуре 102—105 °С делает такое сопоставление возможным. Для сравнения соотношений элементов в организмах, с одной стороны, и в горных породах и почвах — с другой, необходимо знать величину их концентрации в золе. Все эти варианты приведены в табл. 10.

При расчетах учтены данные Н. И. Базилевич (1974), О. П. Добродеева, И. А. Суетовой (1976) и принято: масса живого вещества планеты (сырой вес) —  $6,25 \cdot 10^{12}$  т; содержание абсолютно сухого органического вещества — 40% от живой биомассы; суммарная масса сухого вещества планеты —  $2,5 \cdot 10^{12}$  т; средняя зольность — 5% от массы сухого органического вещества; суммарное количество золы в живом веществе планеты —  $0,125 \cdot 10^{12}$  т.

Величины, приведенные в табл. 10, отражают современный уровень сведений и в дальнейшем будут уточняться и детализироваться.

Низкая концентрация рассеянных элементов в организмах не означает того, что количества этих элементов в суммарной массе живого вещества незначительны. Из данных табл. 10 видно, что в растительности суши связаны сотни миллионов тонн марганца, примерно 100 млн. т цинка и стронция (каждого), десятки миллионов тонн титана, бария, брома, меди, циркония. Большая группа элементов, преимущественно тяжелые металлы (свинец, никель, кобальт, хром, ванадий), а также рублидий, фтор, литий характеризуются средним содержанием в золе в количестве тысячных долей процента. Масса каждого из этих элементов в суммарной массе растительности измеряется несколькими миллионами тонн. К этой группе примыкают содержащиеся в несколько меньшем количестве некото-

рые металлы (молибден, олово), а также йод, мышьяк, распространенные редкоземельные и близкие им элементы. Прочие рассеянные элементы содержатся в массе наземной растительности в количестве сотен и десятков тысяч тонн.

Концентрация рассеянных элементов в животных организмах имеет свои отличительные особенности. Они будут рассмотрены ниже. Приведенные данные, относящиеся к суммарной массе растительности континентов, одновременно дают представление о порядках глобального содержания и соотношении масс рассеянных элементов в живом веществе Земли.

### **Микроэлементы — активаторы жизненных процессов**

Идея Вернадского о том, что в живом веществе находятся все элементы таблицы Менделеева, долгое время подвергалась сомнению. Это обуславливалось как отсутствием достаточно чувствительных методов анализа, так и ничтожным содержанием многих элементов. Перечень элементов в биомассе Земли постепенно расширялся. Приведенные в предыдущем разделе данные показывают, что в суммарной массе организмов нашей планеты находят себе место все рассеянные элементы. Выяснилось, что биологическая роль разных рассеянных элементов неодинакова. Одни из них играют большую или меньшую роль в жизнедеятельности организмов, физиологическое значение других пока не выяснено.

Д. Уэбб и У. Фирон (1937), обобщив данные о составе биомассы Земли, выделили группы макро- и микрокомпонентов питания. Среди последних фигурировали рассеянные элементы, важное физиологическое значение которых было уже ясно к тому времени, — медь, цинк, марганец, бор, молибден, кобальт. Наряду с ними была отмечена большая группа элементов, которые более или менее часто обнаруживались в составе организмов, но их роль была не ясна. Так впервые было сформулировано понятие о качественно неодинаковом состоянии главных и рассеянных элементов в живом веществе.

На основании глубоких многолетних исследований В. В. Ковальский (1974) все рассеянные элементы, со-

Содержание рассеянных элементов в млекопитающих животных  
(по Ковальскому, 1974)

Порядок содержания, % сухой зоомассы	Группы элементов	
	I	II
$p \cdot 10^{-2}$ — $p \cdot 10^{-3}$	Zn	Sr
$p \cdot 10^{-3}$ — $p \cdot 10^{-4}$	Cu	Cd, Br, Li, Cs
$p \cdot 10^{-3}$ — $p \cdot 10^{-5}$	I	F, Sn
$p \cdot 10^{-4}$ — $p \cdot 10^{-5}$	Mn, V	B, Cr, Ba
$p \cdot 10^{-3}$ — $p \cdot 10^{-6}$	Mo	Rb, Ti
$p \cdot 10^{-4}$ — $p \cdot 10^{-7}$	—	Be, Ag, Pb
$p \cdot 10^{-6}$ — $p \cdot 10^{-6}$	Co	Ni, Ga, Ge, As, Hg, Bi
$p \cdot 10^{-5}$ — $p \cdot 10^{-7}$	Se	Sb, U
$p \cdot 10^{-6}$ — $p \cdot 10^{-7}$	—	Th
$p \cdot 10^{-11}$ — $p \cdot 10^{-12}$	—	Ra

держатся в млекопитающих животных, делит на две группы. К первой он относит цинк, медь, йод, марганец, ванадий, молибден, кобальт и селен, незаменимость которых для организмов установлена. Большая часть рассеянных элементов была отнесена ко второй группе. Они также постоянно присутствуют в животных, но формы их соединений недостаточно изучены, а физиологическая роль неизвестна (табл. 11). Имеются также элементы, порядки содержания которых не установлены, — скандий, ниобий, тантал, группа редкоземельных элементов, вольфрам и некоторые другие.

Следует подчеркнуть, что физиологическая значимость элемента не определяется величиной его концентрации. Например, кобальт, содержащийся в количестве  $p \cdot 10^{-5}$ — $10^{-6}\%$  от массы сухого вещества, в физиологии нормальных здоровых организмов играет более важную роль, чем стронций, содержание которого в тысячу раз больше.

Можно провести условную аналогию между нахождением рассеянных элементов в живом и кристаллическом веществе. В кристаллах одна часть этих элементов находится в неупорядоченном состоянии, а другая входит в кристаллохимические структуры, подчиняясь законам изоморфизма. В живых организмах также одни рассеянные элементы являются варьирующими примесями, другие входят в состав соединений, играющих важную жизненную роль. Эти соединения хотя и



Рассмотренный пример относится к случаю, когда элемент-активатор образует прочную связь с белковой частью фермента. При этом замена одного микроэлемента другим, даже очень близким по свойствам, весьма затруднительна или вообще невозможна. Такой связью обладает группа ферментов, которые называются металлоэнзимами. В некоторых ферментах один микроэлемент может заменяться другим, образующим более стойкий комплекс. Микроэлементы способны также создавать временные неустойчивые комплексы с ферментами. В этом случае возможна взаимозаменяемость близкими микроэлементами. Например, в дрожжевой фосфатазе роль элемента-активатора в равной мере могут выполнять марганец, кобальт, железо, никель и некоторые другие (Якушевская, 1974).

Действие разных микроэлементов, как правило, сложно взаимосвязано и взаимообусловлено. Ферменты, участвующие в превращении веществ в клетке в связи с процессом дыхания, активируются медью, цинком, марганцем и кобальтом, а процесс окисления стимулируется бором и титаном. В состав ферментов, обеспечивающих фотосинтез, входят марганец, железо и медь, но на интенсивность этого процесса влияет присутствие бора, кобальта, молибдена и некоторых других (Ковальский, 1974).

Ответственная роль принадлежит микроэлементам в гормонах. Биосинтез тироксина — гормона щитовидной железы — невозможен без йода. Содержание йода в щитовидной железе у здорового человека составляет 5—15 мг, причем за 30—50 суток происходит полное обновление всего йода. Медь стимулирует деятельность гормона гипофиза, а цинк — половых гормонов.

Как же объяснить эффект выборочного накопления некоторых рассеянных элементов растениями, которые, напомним, и составляют основную массу живого вещества Земли? Эта проблема долгое время занимает ученых. Были предприняты попытки найти объяснение исходя из теоретических представлений В. М. Гольдшмидта. При первом подходе к этой проблеме казалось логичным, что среднее содержание элементов в растительности прямо пропорционально величине их кларков в земной коре. Некоторые исследователи утверждали, что живое вещество зеркально отражает состав литосферы (Тиссен, 1954). Постепенно накапливающиеся факты

опровергли эту гипотезу. Соотношение величин среднего содержания элементов в фитомассе и земной коре имеет существенные различия. Г. Хатчинсон (Hutchinson, 1943) высказал предположение, что аккумуляция в растениях определяется величиной ионных потенциалов элементов. Ионный потенциал равен отношению заряда (валентности) иона к его радиусу. Он характеризует степень гидратируемости иона, следовательно, его растворимости в воде. Согласно упомянутому автору, элементы с низкими ионными потенциалами, дающие хорошо растворимые катионы, и элементы с высокими потенциалами, дающие хорошо растворимые анионы, легко поглощаются растениями. Более углубленное изучение проблемы показало, что легко растворимые соединения действительно могут легко поступать в растения, но их закрепление в фитомассе прямо не зависит от величины ионного потенциала.

Явление «геохимического отбора» растительностью связано с неодинаковой биологической доступностью разных форм нахождения рассеянных элементов в веществе земной коры. Эти формы рассмотрены в I главе. Несмотря на то что в земной коре титан, цирконий и ниобий содержатся в количестве, большем для рассеянных элементов, в живом веществе их концентрация невелика. Особенно незначительно их содержание не в главных продуцентах — растениях суши, создающих органическое вещество в процессе тесного взаимодействия с минералами, а в консументах — животных, потребляющих уже готовое органическое вещество.

Однако степень биологической доступности рассеянных элементов — это условие, а не объяснение эффекта их избирательной аккумуляции в растительности. Главная причина, пожалуй, заключается в том, что способность элементов к образованию стойких комплексных органических соединений очень неодинакова. Щелочные металлы наименее склонны к этому, что ограничивает их возможность выступать в качестве биостимуляторов. Они находятся в растениях главным образом в форме простых ионов, их концентрация в клетках растений и водном растворе внешней среды очень близки. Тяжелые металлы, наоборот, легко образуют прочные комплексные соединения и поэтому могут накапливаться в клетках. Следовательно, присутствие ионов легко растворимых соединений в клеточном соке еще не означает, что

эти ионы концентрируются растением. Избирательная аккумуляция определенных рассеянных элементов происходит в растительных клетках благодаря комплексообразованию. Конечно, эти микроэлементы накапливаются не клеткой вообще, а ее определенными компонентами. Установлено, что концентрация хрома в нуклеопротеидах<sup>1</sup> семян примерно в 100 раз выше, чем в общей массе растительной клетки, меди в пластоцианине<sup>2</sup> — в 800 раз выше, а кобальта в витамине В<sub>12</sub> — в десятки тысяч раз выше (Бойченко, 1974).

Захват и преобразование растительного вещества организмами животных хотя и влечет за собой изменения в соотношении между микроэлементами, но не снижает их биоактивирующей роли. Приведем некоторые сведения из этой области по данным В. В. Ковальского (1974). Витамин В<sub>12</sub>, содержащий кобальт, превращается в организме животных в гидроксикобаламин, из которого образуется кофермент В<sub>12</sub>. Последний участвует в синтезе аминокислот и белков, рибонуклеиновых (РНК) и дезоксирибонуклеиновых (ДНК) кислот и других образований, без которых нормальное развитие организма невозможно. Медь входит в состав многих ферментов, участвующих в обмене жиров и белков, синтезе РНК, ДНК, коллагена<sup>3</sup> и пр. Особенно важна роль меди в окислительных ферментах. Марганец содержится в ферменте, влияющем на развитие хрящевых клеток и образование костной ткани. Йодосодержащие гормоны щитовидной железы регулируют обмен веществ и многие жизненно важные функции организма. Понятно, что микроэлементы концентрируются в соответствующих тканях и органах.

Последователи и ученики В. И. Вернадского показали, что избирательная концентрация элементов в живом веществе Земли — результат длительного взаимодействия организмов с окружающей средой. В процессе эволюции у живых существ вырабатывались необходимые биохимические механизмы, в которых принимали

---

<sup>1</sup> Нуклеопротеиды — соединения нуклеиновых кислот и белков, входящие в состав хромосом.

<sup>2</sup> Пластоцианин — комплекс меди с белком, принимающий участие в фотосинтезе и находящийся в важных структурных компонентах растительной клетки, хлоропластах.

<sup>3</sup> Коллаген — белковое вещество, образующее основную массу костей и хрящей животных.

участие определенные рассеянные элементы. В силу этого они концентрировались в организмах, а сложившиеся биохимические особенности закреплялись в бесчисленных поколениях и сохранились до сих пор в соответствующих систематических группах.

Выработка биохимических механизмов и вовлечение рассеянных элементов в биогенез — процесс, имеющий определенные вехи в своей истории. Более 500 млн. лет назад преобладали организмы с голубой гемоцианиновой кровью. Переносчиком кислорода у них служили соединения, содержащие медь. Организмы, которые появились позже, около 400 млн. лет назад, уже обладали гемоглобиновой кровью. Вероятно, содержащий железо гемоглобин лучше обеспечивал ткани кислородом. Выход животных из моря на сушу способствовал переходу от использования кислорода, растворенного в воде, к воздушному дыханию. Это сопровождалось выработкой нового биохимического механизма, в котором активное участие принимает уже упоминавшийся фермент, содержащий цинк, — карбонангидраза. Биохимические механизмы, возникшие на разных эволюционных ступенях развития органического мира, отражаются на особенностях содержания микроэлементов.

Е. А. Бойченко (1974) проанализировала геохимическую эволюцию растений. Первичные организмы, существовавшие 3—3,5 млн. лет назад в океане, были, по-видимому, гетеротрофными. Для построения своих тел они использовали энергию окисления органических соединений абиогенного происхождения. Исчерпание их запасов обусловило переход к созданию органического вещества в результате использования солнечной энергии в реакции фотосинтеза или за счет энергии окисления неорганических соединений (хемосинтез). Это повлекло за собой широкое образование комплексных соединений, содержащих рассеянные металлы.

Наиболее древние растения — сине-зеленые водоросли. Появившись около 3 млрд. лет назад, они достигли широкого распространения 2—0,5 млрд. лет назад. Для них характерно высокое содержание железа, а также цинка, молибдена и хрома. Зеленые водоросли, появившиеся 1—0,5 млрд. лет назад, по сравнению с сине-зелеными имеют более высокое содержание меди. Для первых растений суши установлено повышение концентрации цинка и молибдена. В дальнейшем, по мере

эволюции растений, содержание марганца стало возрастать в связи с его важной ролью в таких ответственных биохимических процессах, как фотосинтез и азотный обмен. Изменение содержания этого микроэлемента очень показательно. Согласно Е. А. Бойченко, в гетеротрофных бактериях содержание марганца определяется ничтожной величиной:  $p \cdot 10^{-6}$ — $p \cdot 10^{-5}\%$ , в сине-зеленых водорослях —  $p \cdot 10^{-4}$ , в зеленых —  $p \cdot 10^{-3}$ , в папоротникообразных —  $p \cdot 10^{-3}$ — $10^{-2}$ , в покрытосемянных —  $p \cdot 10^{-2}$ — $10^{-1}\%$ .

### **Интенсивность биологического поглощения**

Захват рассеянных элементов растительностью знаменует их вовлечение в совершенно особую форму движения — биологическую миграцию. Учитывая неодинаковое физиологическое значение разных элементов, можно предполагать, что интенсивность их вовлечения в этот процесс также неодинакова. Сведения о среднем содержании (кларках) элементов в живом веществе сами по себе не дают возможности судить об интенсивности их биологического поглощения. Действительно, какой элемент сильнее поглощается растительностью: титан, содержащийся в сухой фитомассе в количестве  $32,5 \cdot 10^{-4}$ , или молибден, которого всего  $0,6 \cdot 10^{-4}\%$ ?

Чтобы оценить интенсивность биологического поглощения элемента, надо величину его содержания в растениях сравнить с содержанием в источнике, из которого этот элемент поступает. В глобальном плане источником как титана, так и молибдена служит земная кора. Следовательно, необходимо численно сравнить кларки этих металлов в фитомассе и земной коре. Такой подход практически одновременно и независимо друг от друга был применен Б. Б. Полюновым (1945), С. Тиссенем (1942) и Г. Хатчинсоном (1943). Два последних исследователя в своих расчетах использовали данные по содержанию элементов в сухом органическом веществе. Это не совсем верно, так как концентрацию элемента в минеральной массе земной коры правильнее сопоставлять с его концентрацией в минеральной части растений, т. е. в золе. Исходя из этого, Б. Б. Полюнов предложил характеризовать интенсивность биологического поглощения химического элемента частным от деления его содержания в золе на содержание в горных

породах. Эту величину А. И. Перельман (1975) назвал коэффициентом биологического поглощения (Кб). Расчеты этих коэффициентов показывают, что молибден по сравнению с титаном в несколько десятков раз интенсивнее аккумулируется растительностью.

Глобальные значения Кб растительности континентов приведены в табл. 12. Они иллюстрируют сильную

Таблица 12

**Интенсивность биологического поглощения и ежегодный захват рассеянных элементов растительностью суши**

Элементы	Коэффициент биологического поглощения	Захват годовым приростом фитомассы		Элементы	Коэффициент биологического поглощения	Захват годовым приростом фитомассы	
		на всей площади суши, тыс. т	на 1 кв. км, кг			на всей площади суши, тыс. т	на 1 кв. км, кг
Mn	6,86	41 400	276,0	Co	2,74	172,5	1,15
Zn	19,60	8 625	57,5	La	0,33	138,0	0,92
Sr	3,48	6 900	46,0	Y	0,44	138,0	0,92
Ti	0,20	5 606	37,4	Mo	9,23	103,5	0,69
B	50,00	4 312	28,8	I	12,00	51,75	0,35
Ba	0,66	3 881	25,9	Sn	1,85	69,00	0,46
Cu	9,09	1 725	11,5	As	1,58	60,37	0,40
Zr	0,88	1 294	8,62	Cs	0,79	43,12	0,29
Rb	0,56	862,5	5,75	Be	0,80	17,25	0,12
Br	36,36	690,0	4,60	Se	7,14	8,63	0,057
F	0,097	603,8	4,03	Ga	0,05	8,63	0,057
Pb	3,73	431,2	2,87	Ag	12,50	6,90	0,046
Ni	1,54	345,0	2,30	U	0,15	5,18	0,035
Cr	1,03	310,5	2,07	Hg	7,58	2,16	0,014
V	0,39	258,8	1,73	Sb	0,50	0,86	0,006
Li	1,00	258,8	1,73	Cd	0,63	0,86	0,006

дифференциацию рассеянных элементов в процессе их вовлечения в биологическую миграцию. Интенсивность поглощения растительностью изменяется в пределах трех математических порядков. При расчетах использованы данные табл. 10 и средние содержания элементов в «гранитном» слое континентов (табл. 1).

В первом приближении все элементы можно разделить по интенсивности биологического поглощения на две большие группы. К первой относятся те, concentra-

ция которых в золе больше, чем в земной коре. Особенно активно захватываются бор, бром, йод, цинк и серебро. Величина их Кб больше 10. У значительной части рассеянных элементов (меди, молибдена, марганца, стронция, свинца, кобальта, никеля и других металлов) Кб меньше 10, но больше 1. Их важная физиологическая роль твердо установлена или предполагается. Наряду с ними растения активно поглощают ртуть, селен, мышьяк и некоторые другие, являющиеся ядовитыми для животных даже в небольших дозах. Это обстоятельство требует дальнейшего изучения и объяснения.

Ко второй группе относятся элементы с низкой интенсивностью поглощения, имеющие Кб менее 1. Некоторые из них присутствуют в земной коре преимущественно в формах, труднодоступных для растений (галлий, цирконий, титан, иттрий, лантан), другие токсичны и поэтому ограничено поглощаются (фтор, кадмий, уран).

Следует подчеркнуть, что интенсивность биологического поглощения рассеянных элементов не зависит от их содержания в земной коре. Циркония в гранитном слое континентов в несколько раз больше, чем цинка, но интенсивность биологического поглощения циркония в 20 раз меньше. Причины — слабое его участие в биологических процессах и преобладание форм труднодоступных для растений.

Отмеченные глобальные геохимические закономерности растительности суши, по-видимому, имеют глубокое физиологическое и эволюционное обоснование. Проведенное автором изучение рассеянных элементов в зональных типах растительности СССР показало, что интенсивность поглощения выдерживается с удивительным постоянством, хотя имеются колебания величины Кб отдельных элементов (Добровольский, 1969).

Специфика зональных типов растительности сказывается на степени выраженности общих закономерностей. Так, в таежной растительности обнаружен резкий контраст интенсивности поглощения рассеянных элементов, достигающий 4—5 математических порядков, в то время как в тундровой растительности этот контраст не превышает 1—2 порядков (рис. 9).

Разумеется, численная величина Кб у разных видов растений также имеет свои отличительные особенности. Элементы с Кб немногим больше или меньше 1 могут

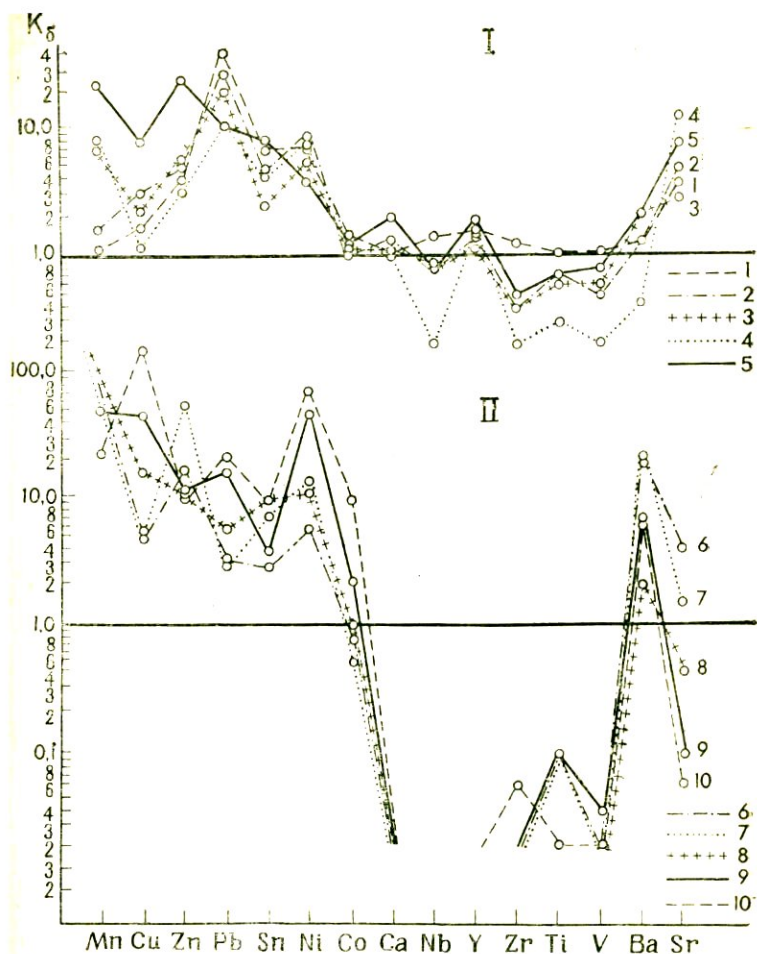


Рис. 9. Кривые коэффициентов биологического поглощения рассеянных элементов в некоторых типах растительности Кольского полуострова:

- А — Тундровая растительность: 1 — зеленые мхи; 2 — лишайники; 3 — камнеломки; 4 — ягодные кустарники; 5 — злаки.  
 Б — Таежная растительность: 6 — хвоя ели; 7 — листья березы; 8 — брусника; 9 — злаки (надземная часть); 10 — злаки (корни)

переходить из первой группы во вторую, и наоборот. Наиболее изменчива величина  $K_b$  для стронция. В одних растениях  $K_b$  этого элемента спускается до 0,1 и ниже, в других достигает 20—30.

Интенсивность биологического поглощения рассеянных элементов изменяется не только в зональных типах растительности равнин, но и по вертикальным поясам растительности горных районов. Это хорошо заметно по изменению Кб свинца в опадающих на зиму частях

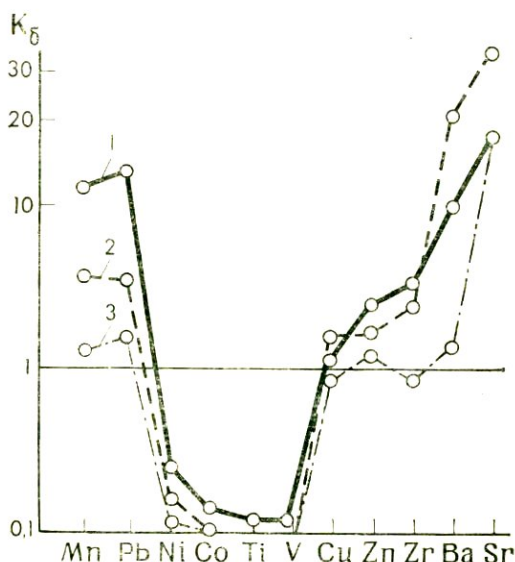


Рис. 10. Интенсивность биологического поглощения рассеянных элементов листьями бука из разных вертикальных поясов Аджаро-Имеретинского хребта (В. В. Добровольский, А. Е. Козаренко, 1980):

Пояса: 1 — влажных субтропических лесов холмистых предгорий; 2 — горных буково-каштановых лесов; 3 — горных буково-еловых лесов

деревьев разных высотных поясов Аджаро-Имеретинского хребта (западная часть Грузии). В субтропических лесах предгорий величина Кб свинца равна 5—12, в поясе буково-каштановых лесов — 1,8—3,5, в субтропическом криволесье — около 0,5 (Добровольский, Козаренко, 1980). Особенно наглядно эти изменения проявляются в растениях одного вида и рода, которые произрастают в нескольких вертикальных поясах (рис. 10).

Живое вещество постоянно находится в состоянии самообновления. Возобновляются отмирающие клетки

и ткани, а закончившие свой жизненный путь организмы сменяются новыми поколениями. Этот процесс, состоящий из стадий: синтез системы — функционирование — распад системы, цикличен по самой своей природе.

В грандиозном общепланетарном биогеохимическом круговороте вещества активно участвуют рассеянные элементы. Биологические циклы разного ранга совершаются в разные по длительности отрезки времени. Так как на суше преобладающую часть живого вещества составляют растения, то циклы массообмена растительности имеют основное значение. Эти циклы эволюционно выработались применительно к сезонно-годовым колебаниям условий окружающей среды (смена холодных и теплых, влажных и сухих сезонов, их длительности). С учетом динамики наземной фитомассы удобно использовать представление о годовых циклах миграции элементов, т. е. об их количестве, связанном на протяжении года во вновь синтезированных частях растений, и количестве, отчуждаемом от живой растительности в составе отмерших органов за это же время.

По данным Н. И. Базилевич и А. Е. Родина [1965], годовой прирост естественной растительности континентов оценивается в  $172,5 \cdot 10^9$  т сухого органического вещества. Примерно ту же величину имеет суммарное годовое количество отмирающих органов растений. Исходя из данных табл. 10, можно определить количество рассеянных элементов, ежегодно захватываемых наземной растительностью. Разумеется, среднепланетарные показатели нивелируют сильные колебания концентраций, которые обнаруживаются в разнообразных растительных объектах. Цель расчетов — оценить порядок масс разных микроэлементов, вовлекаемых в годовой биологический цикл. В таблице 12 результаты даются в двух вариантах: в расчете на всю площадь континентов (около 150 млн. кв. км) и на 1 кв. км.

Иная картина имеет место в Мировом океане. Его биомасса значительно меньше биомассы суши. Преобладающую часть первично синтезируемого органического вещества океана обеспечивает фитопланктон. Его сухая масса составляет  $0,2 \cdot 10^9$  т. Так как планктон в отличие от растительности суши неизмеримо слабее связан в своей жизнедеятельности с годовой климатической ритмикой, то биологические циклы в океане соверша-

ются намного быстрее, чем на суше. Основная масса живого вещества обновляется примерно каждые 25 дней; оборот вещества фитопланктона происходит в течение суток (Доброев, Суетова, 1976). В силу ускоренных биологических циклов в океане на протяжении года синтезируется значительно больше органического вещества, чем его находится в составе живых организмов.

Точное определение массы органического вещества, фотосинтезируемого на протяжении года в Мировом океане, затруднительно. Данные разных авторов сильно расходятся. Последние определения дают величину  $60-80 \cdot 10^9$  т (Базилевич, 1974; Доброев, Суетова, 1976). Еще менее ясны пределы колебаний и суммарное содержание зольных элементов в фитопланктоне, хотя известно, что оно значительно выше, чем у наземных растений. Если вслед за Н. И. Базилевич принять эту величину равной 20%, то суммарное количество зольных элементов, захватываемых фитопланктоном в год, будет около  $12-16 \cdot 10^9$  т. Это примерно в 2 раза больше массы зольных элементов, принимающих участие в годовом биологическом круговороте растительности континентов.

Живое вещество Мирового океана значительно интенсивнее поглощает рассеянные элементы, чем организмы суши. Как отмечено в начале этого раздела, интенсивность биологического поглощения элемента оценивается коэффициентом Кб. Он численно равен отношению концентрации элемента в организме и в среде, которая служит исходным резервом и источником этого элемента. Некоторые ученые (Е. А. Бойченко, 1974; Н. J. Bowen, 1966, и др.) использовали так называемый фактор концентрации, равный отношению концентрации элементов в сухой биомассе и морской воде. Строго говоря, это неверно, так как для сопоставления необходимо использовать концентрации в состояниях, близких к однофазовым: твердое сравнивать с твердым, жидкое — с жидким.

Для наземных растений источником и резервом подавляющей части рассеянных элементов служит почвообразующая порода. Поэтому для расчета Кб используется отношение между концентрациями в минеральной части растений (золе) и в минеральной же массе почвообразующей породы. В море средой, содержащей элементы, является вода. Следовательно, для определе-

ния коэффициента К6 морских организмов надо рассчитывать отношение между концентрациями в сырой биомассе и в морской воде.

Аналитических данных о микроэлементарном составе фотосинтезирующих организмов Мирового океана несравнимо меньше, чем для растений суши. Имеющиеся сведения обобщены Х. Дж. Боуэн (Bowen, 1966) в виде содержания в сухом веществе. Эти данные, а также наш пересчет на сырую биомассу, приведены в табл. 13.

Таблица 13

Интенсивность биологического поглощения рассеянных элементов фотосинтезирующими организмами Мирового океана

Элементы	Содержание, 1·10 <sup>-4</sup> %				Коэффициент биологического поглощения	
	в сухой биомассе		в сырой биомассе		фито-планктон	бурые водоросли
	фито-планктон	бурые водоросли	фито-планктон	бурые водоросли		
Br	—	740,0	—	148,0	—	2,2
Sr	260,0	1 400,0	52,0	280,0	6,4	35,0
B	—	120,0	—	24,0	—	5,4
F	—	4,5	—	0,9	—	0,7
I	300,0	1 500,0	60,0	300,0	940,0	5 000,0
Ba	15,0	31,0	3,0	6,2	290,0	300,0
Zn	2 600,0	150,0	520,0	30,0	104 000,0	6 000,0
Mo	1,0	0,45	0,2	0,09	20,0	9,0
Cu	200,0	11,0	40,0	2,2	44 000,0	2 400,0
As	—	30,0	—	6,0	—	2 300,0
V	5,0	2,0	1,0	0,4	520,0	210,0
Mn	75,0	58,0	15,0	11,6	37 000,0	29 000,0
Ni	36,0	3,0	7,2	0,6	14 000,0	1 200,0
Ti	80,0	12,0	16,0	2,4	16 000,0	2 400,0
Co	5,0	0,7	1,0	0,14	33 000,0	4 700,0
Ag	0,28	0,25	0,056	0,05	560,0	500,0
Cd	0,4	0,4	0,08	0,08	720,0	720,0
Pb	5,0	8,4	1,0	1,68	33 000,0	56 000,0
Hg	—	0,03	—	0,006	—	200,0
Cr	3,5	1,3	0,7	0,26	3 500,0	1 300,0

При расчетах мы исходили из вывода В. Г. Богорова о том, что фитопланктон и фитобентос океана состоят на 20% из сухого вещества и на 20% из слабосвязанной воды (Добродеев и Суетова, 1976). Элементы в таблице расположены сверху вниз в порядке убывания их

концентрации в морской воде, по А. П. Виноградову (1967).

Могут быть выделены следующие группы рассеянных элементов, различающиеся интенсивностью поглощения главными продуцентами Мирового океана (фитопланктоном):

I группа,  $K_b = n \cdot 10^3$  и больше: Zn, Cu, Mn, Pb, Co, Ti, Ni, Cr

II группа,  $K_b = n \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3$ : I, Cd, Ag, V, Ba, возможно, Hg

III группа,  $K_b = n \cdot 10 - 1 \cdot 10^2$ : Mo

IV группа,  $K_b = n : Sr$

V группа,  $K_b$  меньше 1: возможно, F.

Следует отметить, что интенсивность биологического поглощения элементов не зависит от их концентрации в морской воде. Среди элементов, концентрация которых в организмах возрастает во много раз по сравнению с водой, имеются такие, содержание которых в воде ничтожно (например, хром и свинец), или они присутствуют в более ощутимом количестве (йод). Активно поглощаются токсичные для наземных животных мышьяк, кадмий, ртуть, концентрация их в фотосинтезирующих организмах возрастает по сравнению с окружающей средой в сотни раз. Это свидетельствует об их физиологической необходимости. Наименее интенсивно поглощаются элементы, находящиеся в морской воде в наибольшем количестве. По-видимому, это объясняется тем, что они присутствуют в избытке и организмам нет необходимости вырабатывать особые биохимические механизмы для их избирательного концентрирования в своих телах.

В силу ограниченного количества аналитических данных пока невозможно произвести обоснованную количественную оценку массообмена рассеянных элементов в биологических циклах океана. Очень ориентировочно можно считать, что на протяжении года в биологическую миграцию вовлекаются миллионы и десятки миллионов тонн брома, бора, йода, стронция, цинка, марганца, меди, титана; сотни тысяч тонн кобальта, никеля, свинца, ванадия, хрома; десятки тысяч тонн молибдена, серебра и других элементов.

## Проблема избыточно высоких концентраций микроэлементов в растениях

Организмы находятся в тесной геохимической взаимосвязи с окружающей средой. Это кардинальное положение биогеохимии имеет несколько важных следствий.

Повышенное содержание какого-либо элемента в почвах, водах или воздухе должно сопровождаться увеличением его концентрации прежде всего в фотосинтезирующих организмах как исходном звене пищевых цепей. Здесь вновь проявляется качественное различие между главными и рассеянными элементами. Первые входят в состав растений в таком большом количестве, что их увеличение всего в несколько раз повлечет за собой глубокую перестройку организма, а может быть, и полное нарушение его функций. Концентрация микроэлементов столь незначительна, что ее увеличение даже в десятки раз может не иметь губительных последствий для растений, хотя определенные реакции организма должны проявиться.

Чисто теоретический вывод о тесной связи состава растений и горных пород вскоре нашел важное практическое приложение. В растениях, произрастающих над рудными залежами, содержится металлов больше, чем растущих в обычных, безрудных местах. Эффект обогащения растений рассеянными металлами положен в основу биогеохимического метода поисков руд. Официальное признание этого метода относится к маю 1939 г., когда шведский геолог Н. Брундин получил патент США № 2158980 на поиски руд, не выходящих на поверхность, посредством определения содержания металлов в растениях. В дальнейшем этот метод усовершенствован совместными усилиями ученых СССР (А. П. Виноградов, Л. И. Грабовская, А. Л. Ковалевский, Д. П. Малюга, С. М. Ткалич и др.), США (Х. Кэнион, Х. Шаклет и др.), Канады (Х. Уоррен, Р. Делаво), Великобритании (Дж. Уэбб), Финляндии (К. Рапкама, В. Мармо), Австралии (О. Николлс и др.).

Применение биохимического метода способствовало открытию отдельных месторождений. В Британской Колумбии (Канада) путем анализа хвои и ветвей деревьев обнаружили молибденовое месторождение Эндако и медно-молибденовое Бетлехем (Wagner e. a., 1971). На юго-востоке США группа небольших месторождений

урана открыта в итоге анализа золы астрагалов, ветвей деревьев и кустарников (Саппон, 1960). Подобные открытия были сделаны в СССР (месторождение молибдена в Бурятии и др.) и в других странах.

В результате всех этих исследований было установлено, что над скоплениями руд располагаются участки с аномально высоким содержанием металлов в растениях, так называемые биогеохимические аномалии. Они хотя точно и не повторяют контуров рудных тел, но сигнализируют об их нахождении.

Первоначальные представления о поглощении металлов сводились к тому, что растения захватывают растворимые соединения и отлагают их в местах наиболее сильного испарения, главным образом в листьях (Гольдшмидт, 1938). Полученные данные внесли в эти представления существенные коррективы.

Оказалось, что концентрация элементов, рассеиваемых из руд, в растениях неодинакова. При попытках это объяснить геологи в первую очередь обратили внимание на строение корней. Действительно, на одном и том же участке растения с глубокой корневой системой, достигающей рудных тел или ореолов их рассеяния, имеют аномально высокие концентрации металлов, а растения с неглубоко распространяющимися корнями лишены их. Вместе с тем обнаружилось, что растения разных родов неодинаково поглощают рассеянные элементы, которые к тому же неравномерно распределяются по органам и тканям.

Содержание микроэлементов в растениях очень динамично. Во-первых, их концентрация в ежегодно образующихся и отмирающих органах возрастает на протяжении вегетационного периода. В обычных условиях концентрация может меняться в несколько раз, а в условиях биогеохимической аномалии значительно сильнее. Во-вторых, большое влияние оказывают дожди, активно смывающие и вымывающие рассеянные элементы с листьев, хвои, молодых побегов. После сильного дождя концентрация микроэлементов в листьях может уменьшаться в несколько раз.

Наряду с практическим значением для обнаружения скрытых рудных тел каждая биохимическая аномалия служит прекрасным полигоном для изучения влияния разных концентраций рассеянных элементов на состояние растений. Аномалия позволяет проследить измене-

ние концентраций от фоновых, обычных для данной местности до весьма высоких значений и одновременно сравнить морфологию и анатомию одних и тех же видов.

Участие микроэлементов в жизненно важных процессах не означает того, что вся масса поступивших в организм элементов должна принимать участие в этих процессах. Некоторое количество их оказывается излишним. Экспериментальные исследования физиологов показали, что очень высокие концентрации микроэлементов в питающих растворах вызывают поражение растений, проявляющееся чаще всего в виде хлороза. Не столь большой избыток влияет на обмен веществ, стимулирует выработку приспособительных изменений организмов, которые закрепляются путем естественного отбора многих поколений. Эти приспособления либо могут препятствовать участию необходимых микроэлементов в физиологических процессах, или, наоборот, способствовать усилению их участия в этих процессах.

Избыточные рассеянные элементы преимущественно не образуют прочных связей, легко переносятся соком и выделяются в отмирающие клетки. Рассмотрим динамику распределения микроэлементов в условиях биогеохимических аномалий.

Движение растворов в дереве от корней осуществляется по проводящим сосудам молодой древесины. Интенсивность этого движения убывает по мере лигнификации ее волокон. Движение древесных соков, несущих продукты фотосинтеза от листьев, происходит по проводящим пучкам флоэмы, отмирающие клетки которой входят в состав коры. Избыточные микроэлементы поступают не только в опадающие органы деревьев (листья, хвою), но и в отмершие ткани, сохраняющиеся в дереве (в древесину, опробковевшую кору). И. В. Лагерверф и его коллеги (Lagerverff e. a., 1973) экспериментально исследовали накопления свинца в различных частях кукурузы в зависимости от роста содержания доступных форм металла в почве. Они обнаружили, что в узлах стеблей происходит неуклонная аккумуляция свинца, в то время как в соцветиях его концентрация оставалась на одном и том же уровне, несмотря на возрастание металла в почве.

Эти примеры показывают, как неравномерно распределяется содержание избыточных микроэлементов в растениях. А. Л. Ковалевский (1975, 1979), обобщив

большой фактический материал, предположил, что в одних растениях (точнее, в их определенных органах и тканях) концентрация микроэлементов может возрастать очень сильно, без каких-либо определенных пределов. При этом накопление элемента вначале стимулирует жизнедеятельность растения и его продуктив-

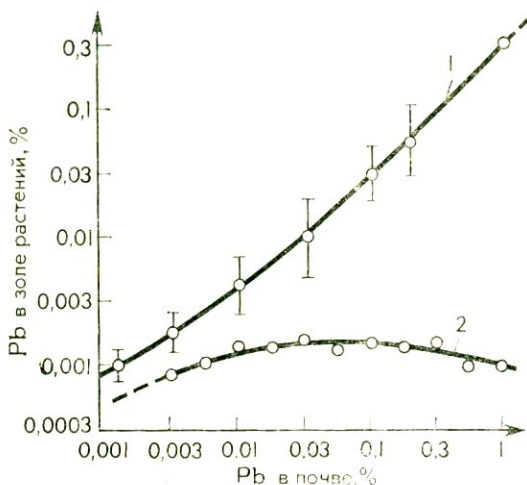


Рис. 11. Зависимость между концентрациями свинца в системе почва — зола растений на биогеохимической аномалии (А. Л. Ковалевский, 1979):

1 — среднее для корней 16 видов растений; 2 — среднее для ветвей деревьев и наземной части травянистых растений

ность, затем угнетает и в конце концов вызывает его гибель. В других растениях при достижении определенного уровня концентрации элемента начинают действовать механизмы, препятствующие дальнейшему его поглощению. Упомянутый исследователь назвал эти предельные уровни физиологическими барьерами поглощения и выделил барьерный и безбарьерный типы поглощения.

Ограниченное поглощение, по-видимому, характерно преимущественно для зеленых опадающих частей и репродуктивных органов растений, а отсутствие ограничения — для корней, узлов стеблей злаков, коры и иногда древесины стволов деревьев. На рис. 11 показано изме-

нение концентрации свинца в разных частях растений в зависимости от нарастания его содержания в почве. Хорошо видно, что в корнях идет прогрессирующий рост концентрации от 0,001 до 0,1% золы под влиянием увеличивающегося содержания этого элемента в почве. В то же время в ветвях деревьев и надземной части травянистых растений концентрация возрастает очень незначительно, а затем остается постоянной, несмотря на увеличение содержания свинца в почве более, чем на два математических порядка.

Распределение микроэлементов в разных растениях имеет свои особенности. В деревьях, произрастающих на юге Армении в пределах молибденовой аномалии, распределение этого металла оказалось неодинаковым. У граба и клена концентрация молибдена в коре больше, чем в листьях, но у дуба и калины обратные соотношения. В некоторых случаях контрастность распределения по органам и тканям растений увеличивается параллельно с возрастанием содержания элемента в окружающей среде. Разница в концентрации микроэлементов в различных частях растений на фоновых участках редко превышает 10, а в условиях биогеохимических аномалий может достигать 100 и более.

Как следует из всего изложенного, концентрация микроэлементов в растениях зависит от большого числа независимых факторов: от содержания элементов в почвообразующих породах, их минералогического состава, типа почв, рельефа и расположения уровня грунтовых вод, морфологических особенностей растений и особенностей их вегетации и др. Поэтому распределение концентраций в растениях определяется статистическими законами. По мнению как биохимиков (Bowen, 1966), так и геологов (Ковалевский, 1979), наиболее часто распределение приближается к логарифмически-нормальному. На геохимических аномалиях усиливается контраст содержания рассеянных металлов в разных растениях и их частях, что отражается на возрастании вариабельности концентраций. Это явление мы предложили использовать при биогеохимических поисках руд (Добровольский, Ржаксинская, 1975).

При изучении биогеохимических аномалий А. П. Виноградов обратил внимание на два обстоятельства. Во-первых, в пределах аномалии все растения (хотя и в разной мере) характеризуются повышенным содержанием

ем рассеянных элементов. Во-вторых, имеются определенные виды, отличающиеся очень высокими концентрациями. Образование таких растений-концентраторов свидетельствует о том, что приспособление к аномальным условиям может развиваться не только в виде ограничения концентраций избыточных микроэлементов, но также и их усиленного использования.

Адаптация разных видов идет неодинаковыми путями. Интересный пример приводит В. В. Ковальский (1974). В засушливых ландшафтах Армении в условиях молибденовой аномалии распространенные растения обнаружили неодинаковую концентрацию этого металла. Ромашка (*Pyrethrum parthenifolium*) и зверобой (*Hypericum perforatum*) слабо аккумулируют молибден. При этом отдельные растения поглощают его неодинаково. У более 60% экземпляров ромашки в золе содержание его было меньше, чем в почве, и лишь у 29% — несколько более высокое. В то же время пониженное содержание его у зверобоя было всего лишь у 12% экземпляров, а повышенное — у более 70%. Ясно, что адаптация рассмотренных видов происходит неидентично, хотя и однотипно, по пути ограниченного поглощения избыточного рассеянного металла. Наряду с этими растениями на этом же участке произрастают бобовые, которые являются типичными концентраторами и имеют высокую концентрацию молибдена.

Типичные концентраторы могут образовать эндемичные виды, которые нуждаются в большом количестве определенных микроэлементов и поэтому приурочены к участкам, сильно обогащенным этими элементами. Выше уже отмечалось, что продукты выветривания ультраосновных пород сильно обогащены кобальтом, никелем, медью, хромом. На таких породах развивается специфическая серпентиновая флора, в состав которой входят некоторые виды сосны, рододендрона, травянистые растения. Все они отличаются высоким содержанием указанных элементов. Наряду с металлофильной флорой, концентрирующей сразу несколько металлов, имеются растения с узкой геохимической специализацией.

Еще в XVII—XVIII вв. горняки Саксонии, добывавшие металлы в Рудных горах, передавали из поколения в поколение как профессиональный секрет, что некоторые растения указывают на близость руд. Известны

растения, сигнализирующие о рудах цинка, — это так называемая галмейная флора. Ее наиболее распространенные представители — галмейная фиалка (*Viola Lutea*, var. *calaminaria*), галмейная ярутка (*Thlaspi calaminare*). В их золе содержится 13—21% оксида цинка, в 150 раз больше его среднего содержания в растительности суши. Эндемичные виды, которым необходима высокая концентрация олова, образуют оловянную фло-



Рис. 12. Уродливая форма лапчатки двулистной в предгорьях хребта Танну-Ола (Н. С. Петрунина, 1974):

1 — нормальное растение; 2 — измененное растение; 3 — недоразвитый лист; 4 — укороченный побег

ру (*Trientalis europaea*, *Gnaphallium suaveolens* и др.). Первое из указанных растений произрастает только на отвалах старых оловянных рудников. В Катанге (Республика Заир) на выходах медно-кобальтовых руд были обнаружены эндемики-кобальтофилы. В представителе этой кобальтовой флоры бурачке (*Alyssum bertolinii*), встречающемся в СССР, обнаружено 7,86% никеля. Это в 1 тыс. раз больше среднего содержания никеля в растениях. Известны растения с очень высокой концентрацией меди. Таковы растущие на отвалах меднорудных разработок в Африке *Cyanotis cupricola* и *Sorubia metallosum*, «медные мхи» *Dryopteris atrata* и *Mielichhoferia* — в Швеции, качим (*Gypsophilla patrii*) — на Рудном Алтае в СССР.

У неадаптированных растений под влиянием высоких концентраций химических элементов развиваются тератологические (уродливые) и угнетенные формы (рис. 12). Обычно поражаются около 10—20% экземпляров, хотя в некоторых случаях отмечалось до 50% и более. Угнетенные и уродливые формы не дают семян или образуют невсхожие семена. Морфологические изменения обнаруживаются и у адаптированных растений. У них генеративные органы развиваются нормально и последующие поколения могут сохранять приобретенные признаки.

Воздействие избыточного содержания микроэлементов сопровождается также изменениями анатомического строения растений. Чаще всего поражается проводящая система. Наиболее сильные нарушения обнаруживаются у растений, лишенных механизмов, регулирующих повышенную концентрацию элементов. Н. С. Петрунина (1974) отмечает, что избыточное содержание хрома сказывается на уменьшении размеров клеток и общем недоразвитии проводящей системы. Высокое содержание никеля в угнетенных формах грудницы татарской отражается на строении листа, в клетках которого разрушаются хлоропласты. Под влиянием высокой концентрации свинца и цинка в стеблях мака проводящие сосуды и млечники сдавлены и искривлены.

Механизм морфологических и анатомических изменений под воздействием высоких концентраций микроэлементов пока еще не выяснен. Экспериментальные исследования позволили М. Я. Школьнику и Ю. С. Смирнову (1974) высказать предположение, что избыток бора, хрома, никеля, кобальта и других рассеянных металлов способствует повышению активности рибонуклеазы — фермента, влияющего на синтез белков. Это сказывается на делении клеток и в конечном итоге может отражаться на морфологических изменениях растений.

Как отмечено выше, участки земной коры с высокой концентрацией рассеянных элементов экранируются покровом рыхлых переотложенных продуктов выветривания. В горных странах, где благодаря крутым склонам и интенсивной эрозии рыхлый покров незначителен или отсутствует, участки с высоким содержанием элементов более распространены, чем на равнинах. Впол-

не возможно, что это отразилось на усиленном видообразовании в горных странах, что было установлено известным советским генетиком Н. И. Вавиловым.

### **Микроэлементы в почвах**

Историю рассеянных элементов на поверхности Земли невозможно расшифровать без понимания процессов, протекающих в педосфере — почвенном покрове суши. Эти процессы — неотъемлемая часть механизма биологического круговорота вещества и имеют важное значение для гипергенеза, литогенеза и геохимии природных вод.

Состав почвы весьма сложен. В ней имеется не только твердая фаза, но также жидкая (почвенный раствор) и газовая (почвенный воздух). Твердая фаза представляет собой полидисперсную систему, в которой присутствуют и относительно крупные обломки, величиной более 0,01 мм, и высокодисперсные частицы размером менее 1 мкм. Компоненты разной крупности различаются механическими и физико-химическими свойствами. Почва состоит не только из минеральных, но и органических соединений. Минеральная часть в свою очередь очень разнородна, слагается как обломками минералов исходных горных пород, так и различными гипергенными новообразованиями. Но главное своеобразие почвы в том, что среди ее разнородных компонентов есть живые организмы. На этом основании В. И. Вернадский называл почву биокосным телом, подчеркивая ее принципиальное отличие не только от глубинных горных пород, но также и от кор выветривания.

Более 99% почвенной массы состоит из неживого вещества, преимущественно неорганического. В силу этого глобальные уровни содержания рассеянных элементов в педосфере обусловлены их концентрацией в почвообразующих породах — рыхлом покрове переотложенных продуктов выветривания. С этим же связаны широкие амплитуды колебания концентрации элементов, достигающие трех-четырёх математических порядков.

Колебания обусловлены минералого-геохимическими провинциями покровных отложений и неравномерным распределением рассеянных элементов по основным минералам-носителям. Эти вопросы рассмотрены выше.

Здесь лишь отметим, что изменение содержания минералов-носителей в гранулометрических фракциях сильно отражается на концентрации микроэлементов (рис. 13). Особенно сказывается влияние обломочного кварца и глинистых минералов. Увеличение в почвообразующих породах кварца резко снижает концентрацию рассеян-

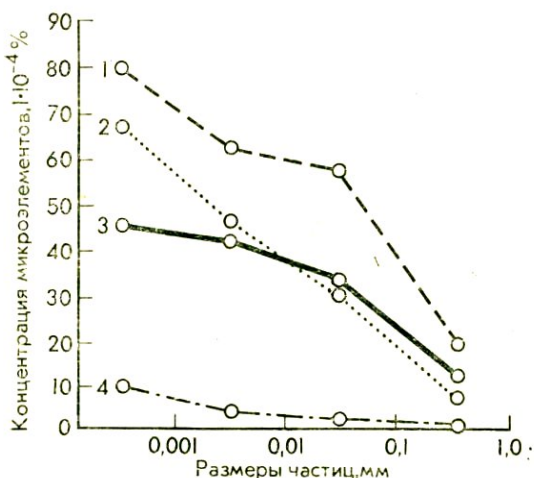


Рис. 13. Изменение концентрации рассеянных элементов по гранулометрическим фракциям гумусового горизонта черноземов Южного Урала:  
1 — ванадий; 2 — никель; 3 — медь; 4 — молибден

ных элементов, а увеличение глинистых фракций вызывает обратный эффект. Поэтому при прочих равных условиях глинистые почвы богаче микроэлементами, чем песчаные. На территориях, где в результате длительных процессов гипергенеза в обломочной части покровных отложений преобладает кварц, до 60—80% общего содержания микроэлементов в почве сосредоточено во фракции меньше 1 мкм.

Точное определение глобальных средних величин концентрации рассеянных элементов в педосфере пока недостижимо, хотя подобные попытки предпринимались. При определении средних величин необходимо учитывать распространение почв с разными уровнями содер-

жания, а это пока затруднительно по следующей причине. Общая площадь внегорной части мировой суши, свободной от ледников и внутриконтинентальных водоемов, составляет около 105 млн. кв. км. На 48% этой территории распространены тропические и субтропические почвы. Именно они наименее изучены в отношении содержания рассеянных элементов. Имеющиеся данные преимущественно относятся к суббореальным и бореальным почвам, которые занимают лишь 29% от почвенного покрова Земли. Концентрация элементов изменяется под влиянием многих факторов. Поэтому определять средние значения можно лишь для отдельных, сравнительно однородных территорий, как, например, центральная часть Русской равнины (табл. 14). Но да-

Таблица 14

Среднее содержание в  $1 \cdot 10^{-4}\%$  (1) и коэффициент вариации в процентах (2) некоторых микроэлементов в пахотном горизонте почв центральной части Русской равнины (по И. В. Якушевской, 1973)

Элементы	Типы и подтипы почв					
	Серые лесные		черноземы выщелоченные		черноземы обыкновенные	
	1	2	1	2	1	2
Zn	63,2	49	55,3	24	45,7	36
Cu	21,2	50	42,0	34	42,8	38
Co	12,3	55	11,9	81	16,5	72
Mo	2,01	38	2,48	51	2,70	34
B	18,5	72	35,6	78	56,8	78

же в пределах таких территорий колебания концентраций весьма значительны, и величины коэффициента вариации обычно около 50%.

Концентрация одних элементов принципиально не изменяется при почвообразовании. Например, в гумусовом горизонте разных типов почв Русской равнины обнаружено очень близкое содержание титана и циркония. Концентрация других (стронция, бора) меняется весьма заметно. А. П. Виноградов (1957) привел данные для таких различных типов почв, как подзолистые (Ленинградская область), серые лесные (Тульская) и черноземы (Воронежская). В силу того, что все они

образованы на близких по составу суглинистых покровных отложениях, в гумусовом горизонте концентрации титана равны (в  $1 \cdot 10^{-4}\%$ ) в подзолистой почве — 4800, в серой лесной — 4600, в черноземе — 4500. Наряду с таким очень слабым изменением титана содержание стронция в гумусовом горизонте отчетливо возрастает с севера на юг и составляет соответственно  $80 \cdot 10^{-4}$  и  $160 \cdot 10^{-4}$  и  $610 \cdot 10^{-4}\%$ .

Большая часть рассеянных элементов прочно связана в минералах почвы и освобождается только при их разрушении. Небольшая часть находится в поглощенном состоянии на поверхности высокодисперсных, главным образом глинистых, частиц и может вовлекаться в катионный обмен. В кислой среде происходит активное вытеснение сорбированных металлов ионами водорода. При этом относительная прочность связи имеет вид:  $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ . Количество поглощенных рассеянных металлов зависит от содержания высокодисперсных частиц и органического вещества и в суглинистых почвах обычно составляет всего несколько процентов от валового содержания элементов. Несмотря на незначительное содержание, микроэлементы в обменно-поглощенном состоянии имеют особо важное значение, так как доступны для растений.

Взаимодействию между минеральной частью почвы и высшими растениями способствуют микроорганизмы и почвенные животные, преимущественно беспозвоночные. Микроорганизмы участвуют в сложных биохимических процессах преобразования органического вещества, осуществляют нитрофикацию, денитрофикацию, окисление сернистых соединений железа, фиксацию азота. Для нормальной микробиологической деятельности требуются рассеянные элементы. Как отмечалось выше, их содержание в почвах значительно колеблется. Соответственно микроорганизмы разных природных зон и районов адаптированы к неодинаковым концентрациям элементов. Резкие отклонения от привычных уровней кобальта, бора, селена, молибдена, ванадия, хрома, меди сдерживают размножение и подавляют деятельность организмов. С. В. Летуновой экспериментально установлено накопление селена актиномицетами и грибами, влияние ванадия, меди и молибдена на азотфиксирующую функцию азотобактера, усиление синтеза витамина  $\text{B}_{12}$  в микроорганизмах при увеличении содержания

кобальта в питательной среде (Летунова, Ковальский, 1971).

Биомасса почвенных микроорганизмов, судя по немногим определениям, в слое глубиной 0—20 см колеблется от нескольких центнеров до 2—3 т на 1 га. Эта небольшая масса обладает огромной активностью самовоспроизведения. По ориентировочным расчетам В. В. Ковальского (1974), микрофлора, обычная для почв Нечерноземного центра Европейской части СССР, при беспрепятственном размножении и благоприятных условиях на протяжении всего нескольких часов способна пропустить через свои организмы все микроэлементы, содержащиеся в почве.

Основная геохимическая функция почвенных беспозвоночных — преобразование органического вещества. Масса беспозвоночных в почвах лесов умеренного климата несколько ц/га. При этом одни только черви на протяжении года перерабатывают органические остатки в количестве до 5 ц/га. Нашими исследованиями установлено, что почвенные беспозвоночные избирательно концентрируют цинк, серебро, молибден и в меньшей степени — стронций, медь, никель, кобальт, олово (табл. 15).

Почвенные животные и микроорганизмы перерабатывают огромную массу растительных и животных остатков, ежегодно поступающих в почву. В процессе трансформации органического вещества одни микроэлементы быстро теряют с ним связь (стронций, литий), а другие, главным образом тяжелые, металлы ее длительно сохраняют.

Продукты опада лесной растительности скапливаются и образуют на поверхности лесную подстилку. В ней сохраняется и даже еще больше возрастает концентрация тяжелых металлов и некоторых других элементов. В лесных подстилках содержание марганца больше в 6—12 раз, меди в 3—7, кобальта в 2—5 и цинка до 8 раз больше по сравнению с почвообразующей породой (Якушевская, 1973).

Среди новообразованных специфических гумусовых соединений наиболее важное значение имеют две их группы. Фульвокислоты активно воздействуют на минералы и образуют с ними устойчивые комплексы. Фульваты металлов хорошо растворимы и легко вымываются из почвы. Гуминовые кислоты плохо или со-

всем нерастворимы в воде, но хорошо — в щелочных растворах. Они также образуют соединения с катионами, но слабоподвижны, с трудом вымываются и постепенно накапливаются в почве, придавая ей черный цвет. В гуминовых соединениях аккумулируются многие рассеянные элементы. В золе гуминовых кислот концентрация ванадия, кобальта, цинка в десятки раз, а марганца и хрома — в несколько раз больше, чем в почве.

Таблица 15

Соотношение содержания микроэлементов в минеральной массе и золе почвенных животных в светло-серых почвах Русской равнины (Добровольский, 1968)

Элементы	Среднее содержание, 1·10 <sup>-4</sup> %		Соотношение содержания в золе: в суглинках	Элементы	Среднее содержание, 1·10 <sup>-4</sup> %		Соотношение содержания в золе: в суглинках
	в горизонте С (покрывные суглинки)	в золе почвенных беспозвоночных			в горизонте С (покрывные суглинки)	в золе почвенных беспозвоночных	
Ti	2 970	1 270	0,43	Ga	51	34	0,66
Mn	910	960	1,05	Ni	15	25	1,67
Zn	50	343	6,90	Co	12	19	1,58
Sr	200	300	1,50	Cr	50	20	0,40
Ba	340	300	0,88	Yb	30	10	0,33
Zr	179	120	0,67	Mo	5	9	1,80
V	93	84	0,90	Ag	— <sup>1</sup>	7	10
Pb	90	83	0,92	Sn	5	6	1,20
Cu	45	59	1,31				

<sup>1</sup> Здесь и далее прочерк означает отсутствие данных.

В условиях усиленной обводненности и плохой аэрации начинается заболачивание. Преобразование растительных остатков замедляется и происходит накопление слабо измененного органического вещества. Несмотря на сильную вариацию аналитических данных, можно заметить, что непрочно связанные с органическим веществом микроэлементы выносятся, а тяжелые металлы в значительной мере задерживаются в торфе. Их частичный вынос происходит главным образом из верховых торфяников, а в переходных и особенно низинных торфяниках развивается аккумуляция. В послед-

нем случае возрастает концентрация почти всех микро-элементов. Исключение составляет лишь цинк, содержание которого в верховых торфяниках наиболее высокое (табл. 16).

Рассеянные элементы неодинаково распределяются по профилю разных типов почв. Их удаление из почвы происходит в результате поглощения корнями растений или выноса фильтрующимися атмосферными водами. Захваченные растительностью элементы возвращаются

Таблица 16

Среднее содержание в  $1 \cdot 10^{-4}\%$  (1) и коэффициент вариации в процентах (2) некоторых микроэлементов в торфе Центрально-нечерноземного района Европейской части СССР (из книги «Микроэлементы в почвах Советского Союза», 1973)

Элементы	Тип торфа					
	верховой		переходный		низинный	
	1	2	1	2	1	2
Mn	25,4	99	61,0	98	208,2	65
Zn	19,2	98	16,4	95	10,3	96
Cu	2,3	68	5,4	99	8,4	96
Co	0,6	73	1,6	96	2,1	95
Mo	0,5	90	1,1	72	2,2	63
B	0,4	85	0,6	99	3,3	98

с продуктами опада. Дальнейшая их судьба сильно зависит от физико-географических условий.

Процессы почвообразования оказывают влияние на формирование геохимических аномалий над рудными месторождениями. Почвы со слабой дифференциацией рассеянных металлов по профилю способствуют сохранению вторичных ореолов рассеяния в рыхлом покрове. Почвы с резко дифференцированным профилем могут вызывать их деградацию. В то же время в лесной подстилке будут аккумулироваться элементы, рассеивающиеся из рудного тела. В данном случае древесная растительность, по образному выражению В. М. Гольдшмидта (1938), действует как геохимический насос, перекачивающий рудные элементы из глубины на поверхность. Поэтому контуры ореола рассеяния в самом верхнем горизонте почвы и биогеохимической аномалии хорошо совпадают. Разумеется, образование почвенной и биогеохимической аномалий возможно в том слу-

чае, если покровные отложения из-за своей большой мощности не экранируют ореолы рассеяния.

Эффективность почвенно-геохимического метода поиска руд может быть усилена, если определять специфические формы нахождения микроэлементов, которые образуются в почве. Ранее мы отмечали, что в процессе почвообразования возникают металлоорганические соединения, которые плохо растворяются в воде, но хорошо — в некоторых кислотах и особенно в щелочах. Следовательно, определяя не валовое количество металлов в почве, а их содержание в металлоорганических соединениях, извлекаемых кислотнo-щелочными экстракциями, можно обнаружить скрытую почвенно-геохимическую аномалию, указывающую на залегающие на глубине руды (Добровольский, 1964). Так как количество металлоорганических соединений очень мало, то Л. В. Антропова (1975) предложила аналитические данные не пересчитывать на всю массу почвы, а использовать отношение металл:углерод гумуса. Этот прием дал хорошие результаты.

Торф обладает высокой сорбционной способностью. В силу этого торфяные залежи обогащаются металлами из грунтовых вод, омывающих неглубоко залегающие руды. Используя это явление, финский геолог М. Сальми предложил метод поиска руд путем анализа торфа. Он обнаружил геохимические аномалии меди, свинца, цинка, ванадия и титана в торфяниках вблизи рудных тел, перекрытых ледниковыми отложениями мощностью до 10—12 м.

Общепланетарная масса слабозагрязненного органического вещества, находящегося на поверхности континентов в виде лесной подстилки и торфа, составляет около  $200 \cdot 10^9$  т. Это больше годовой продукции растительности всей суши. В этой массе содержится марганца и цинка в количестве нескольких миллионов тонн каждого, меди, свинца, никеля — по несколько сотен тысяч тонн, а таких элементов, как кобальт, молибден, олово, — десятки тысяч тонн. Если к этому добавить, что в педосфере планеты сосредоточено около  $2,4 \cdot 10^{12}$  т гумуса, в составе которого сосредоточено огромное, пока еще не поддающееся оценке количество микроэлементов, то мы можем представить себе глобальный резерв, регулирующий их вовлечение в биологический круговорот на суше.

## Пространственная неравномерность содержания рассеянных элементов в биосфере

Являясь неотъемлемой частью регуляторной системы организмов, микроэлементы имеют важное экологическое значение. Выше были приведены примеры влияния их высоких концентраций на растения. Не менее сильно сказывается их недостаток. А. П. Виноградов в 1938 г. обосновал представление о биогеохимических провинциях как о территориях с избыточным или недостаточным содержанием одного или нескольких элементов, вызывающим реакцию живых организмов. Были выявлены места с сильными геохимическими отклонениями и соответственно с эндемичными видами растений, эндемичными заболеваниями животных и даже населения. Достаточно вспомнить горные районы с большим дефицитом йода, что вызывает нарушение деятельности щитовидной железы и тяжелые заболевания людей (зобная болезнь), или воздействие избыточного содержания фтора в Марокко и некоторых других странах, где у населения сильно поражены зубы и кости.

Более слабые геохимические отклонения были замечены значительно позже, причем обнаружилось их очень широкое распространение. Всего несколько десятков лет назад было обнаружено, что население внетропической части северного полушария живет в условиях недостатка фтора, что сказывается на быстром разрушении (кариесе) зубов. Для ликвидации этого последствия во всех технически развитых странах проводится фторирование питьевой воды.

Распределение рассеянных элементов на поверхности суши очень неравномерно. Неоднородность микроэлементарного состава почвенного покрова планеты заложена задолго до его образования благодаря дифференциации элементов по минералам-носителям. Даже в пределах одной минералого-геохимической провинции содержание меди в обломочном кварце и глинистых минералах различается в 10—20 раз, а цинка — в 100 раз и более. Разные соотношения обломочного кварца и высокодисперсных частиц, складывающиеся в процессе переотложения продуктов выветривания, определяют геохимическую неоднородность почвообразующих пород.

Ее дальнейшему углублению способствуют процессы почвообразования.

Низкое содержание рассеянных элементов в почвах на кварцевых песках может усугубляться тем, что эти почвы усиленно промываются атмосферными осадками, а часть металлов прочно связана в растительных остатках и поэтому недоступна для растений. Последние начинают страдать от недостатка микроэлементов. Примером эндемической реакции растений на дефицит меди служит так называемое полегание злаков. Механизм этого явления изучен В. В. Ковальским и М. К. Масляной. При недостатке меди она концентрируется на освещенной стороне стебля, где повышена активность окислительных ферментов. Асимметрия обмена веществ вызывает изгиб стебля и затем его падение. Такое явление распространено в поясе умеренного и холодного климата, особенно в ландшафтах бореальных лесов. В аридных условиях степей и пустынь, наоборот, почвы слабо промываются, лишены значительных скоплений переотложенных растительных остатков, в них накапливаются поглощенные катионы и даже водорастворимые соединения. Все это благоприятствует повышенному содержанию микроэлементов.

В условиях геохимического фона на однотипных почвообразующих породах содержание микроэлементов в одном типе почв колеблется в десятки раз в соответствии с логарифмически-нормальным законом распределения. Если же сравнить уровни содержания рассеянных элементов таких крайних примеров, как молодые почвы на кварцевых песках в Литве и суглинистые черноземы Казахстана в пределах повышенного геохимического фона, то контраст концентраций достигает трех математических порядков.

Итак, сочетание варьирующих минералого-геохимических особенностей почвообразующих пород с процессами, протекающими в разных типах почв, обусловили сильную пестроту микроэлементарного состава почвенного покрова суши. Но содержание микроэлементов в почве служит лишь исходным уровнем, трамплином для дальнейшего биохимического перераспределения элементов.

В. В. Ковальский ввел представление о пороговых концентрациях микроэлементов, выше и ниже которых в организме нарушается обмен и появляются разного

рода изменения во внешнем облике. Интервалы между пороговыми значениями у растений весьма значительны. По данным американского ученого Х. Д. Чапмена, культурные растения нормально развиваются при содержании меди от 1,1 до  $41 \cdot 10^{-4}\%$ , цинка — от 3,9 до  $229 \cdot 10^{-4}\%$  сухого вещества. Нижний предел концентрации при явных проявлениях недостаточности для меди равен 0,7—10, для цинка — 0,4— $96 \cdot 10^{-4}\%$ . Верхний



Рис. 14. Зависимость регуляторных процессов в организме (А) от недостаточного (1), нормального (2), избыточного (3) содержания микроэлементов в рационе животных (Б) (В. В. Ковальский, 1974)

предел составляет соответственно 1,4—336,3 и 70,8— $7500 \cdot 10^{-4}\%$ . Столь большие колебания предельных значений связаны с тем, что пределы для разных растений не совпадают. Так, например, злаковые культуры (пшеница, рожь, овес) особенно чувствительны к недостатку меди, молибдена и марганца. Содержание этих металлов в почве, достаточное для других культур, вызывает эндемичные заболевания у злаков (Ковальский, 1974).

Нормальный синтез биологически активных соединений, содержащих микроэлементы, предполагает их оптимальные количества не только для растений, но и для животных. П. Ф. Смит в 1962 (Bowen, 1966) построил идеализированную диаграмму, показывающую, как повышение концентрации элемента питания переходит от оптимальных значений к токсичным и далее приво-

дит к гибели организма. Постепенное уменьшение концентрации приводит к недостаточности и прекращению роста. Аналогичным путем В. В. Ковальский представил картину зависимости регулярных процессов от содержания микроэлементов в рационе животных (рис. 14).

Травоядные животные, приспособляясь на протяжении длительного времени к содержанию микроэлементов в растительности, выработали механизмы регулирования функций применительно к тем концентрациям, которые наиболее часто встречаются. Неоднородность микроэлементарного состава почв наследуется и усиливается растительностью. Если контраст концентрации одного и того же микроэлемента в почвах составляет два, максимум три математических порядка, то в растениях этот контраст достигает: для меди — до  $n \cdot 1000$ , для молибдена, цинка и марганца — до  $n \cdot 10\,000$ . Следовательно, для травоядных в кормах встречаются значительные отклонения, которые возникли естественным путем, без вмешательства человека.

Небольшие отклонения содержания микроэлементов от нормы нивелируются внутри организма за счет распределения между тканями, усиленного выделения и пр. При значительных отклонениях происходит нарушение функций. Это не означает, что в подобных случаях происходит вымирание всех организмов. Прежде всего, у разных систематических групп животных из различных мест обитания пороговые концентрации неодинаковы. Но даже в случае одного вида сильный дефицит или избыток поражает только 5—20% от числа популяции, а 80—95% особей приспособляются (Ковальский, 1974).

При изучении влияния разных концентраций микроэлементов на состояние регуляторных процессов у животных наибольшее внимание было уделено рассеянными металлам и йоду. Обобщение многочисленных, часто противоречивых сведений по этому вопросу позволяет сделать вывод, что верхняя пороговая концентрация для цинка, меди, кобальта и молибдена составляет примерно двукратное превышение над средним содержанием этих металлов в растительности суши. Нижняя граница опасного отклонения равна трех-четырекратному уменьшению среднего содержания. Для йода диапазон колебаний более широкий, допускающий четырехкрат-

ное отклонение от кларковой величины в большую и меньшую стороны.

Разумеется, эти выводы отражают самые общие тенденции аналогично общим закономерностям интенсивности биологического поглощения рассеянных элементов растительностью. Напомним, что эти закономерности справедливы для представителей всех биоценозов суши, хотя количественная характеристика интенсивности поглощения для каждого вида растений в конкретной природной обстановке будет иметь свои отличительные черты.

К сожалению, материалом для оценки перераспределения рассеянных элементов между травоядными животными и хищниками недостаточно. Можно лишь предполагать, что концентрация некоторых рассеянных элементов в определенных органах и тканях плотоядных животных будет возрастать по сравнению с травоядными.

Важная роль рассеянных элементов в геохимической экологии организмов позволяет заключить, что пространственная неравномерность их концентрации была существенным фактором эволюции органического мира. Неравномерность распределения микроэлементов в почвенно-растительном покрове суши проявляется в разных масштабах. Первоначальное понятие о биогеохимических провинциях как изолированно существующих территориях трансформировалось в современное географическое представление о непрерывных изменениях общепланетарной геохимической среды (В. В. Ковальский, 1974). Несомненны различия между биоклиматическими поясами, имеющими разную величину биомассы, годовой продуктивности, неодинаковые почвообразовательные процессы. При более подробном рассмотрении на первый план выступает влияние региональных геохимических особенностей, физико-географических и палеогеографических условий. Дальнейшая детализация позволяет вскрыть характерные черты геохимии отдельных ландшафтов.

## РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ГИДРОСФЕРЕ И АТМОСФЕРЕ

---

### Кларки мирового океана

Жидкая вода — главный фактор миграции и перераспределения химических элементов на поверхности Земли. Совершенно особое значение она приобретает, выступая не в качестве одной из составных частей ландшафта, а в виде самостоятельной среды развития химических, физико-химических и биологических процессов.

Основную массу водной оболочки Земли образуют соленые воды Мирового океана. Разные авторы определяют их величину примерно в 1 370 млн. км<sup>3</sup>, в то время как объем всех вод суши (включая ледники и подземные воды до глубины 5 км) менее 90 млн. км<sup>3</sup>. Так как океанические воды составляют около 93% всех вод биосферы, можно считать, что их химический состав определяет состав гидросферы в целом.

Установление кларков рассеянных элементов для Мирового океана оказалось более сложным, чем для земной коры. Это обусловлено их разными формами нахождения, геохимия которых неодинакова. В предыдущей главе рассмотрены микроэлементы, содержащиеся в живом веществе океана. Помимо них можно выделить следующие три группы. Первая и главная группа — простые и сложные ионы, а также молекулы, находящиеся в состоянии сильно разбавленных растворов. Вторая — ионы, связанные с минеральными частицами. Относительно крупные частицы преимущественно аккумуляруются в приустьевой части рек и по периферии суши, а имеющие коллоидные и субколлоидные размеры постоянно присутствуют в морской воде в виде тонкой взвеси. Третья группа — элементы, входящие в состав мертвого органического вещества.

Элементы могут переходить из одной формы в другую. Например, ион, находящийся в растворе, может быть сорбирован частицей взвеси, а микроэлементы, входившие в состав органического вещества, после его разложения переходят в раствор. Но, пока элемент находится в каком-либо конкретном состоянии, это и оп-

ределяет его поведение. Ион, сорбированный глинистой частицей, уже не подчиняется законам растворов и в дальнейшем разделяет судьбу взвешенной частицы, а микроэлементы, освободившиеся из останков организмов, уже не связаны с геохимией органического вещества и подвержены влиянию законов физической химии.

Обратимся к рассеянным элементам, находящимся в океанической воде в растворенном состоянии. Их концентрация примерно на три математических порядка ниже, чем в горных породах и почвах, и измеряется не в мг/кг ( $1 \cdot 10^{-4}\%$ ), а в мкг/л ( $1 \cdot 10^{-7}\%$ ). Несмотря на столь незначительное содержание и большие трудности анализа, в сводке А. Е. Ферсмана, опубликованной в 1934 г., были указаны ориентировочные содержания 20 рассеянных элементов в гидросфере. В. М. Гольдшмидт в 1937 г. предпринял первую попытку количественно оценить баланс рассеянных элементов в Мировом океане. В дальнейшем в результате настойчивой работы ученых многих стран был накоплен обширный аналитический материал по содержанию элементов в воде морей и океанов. Наиболее обоснованные величины приведены в сводках Э. Д. Голдберга (1963), А. П. Виноградова (1967), Б. Мейсона (1971), Р. Хорна (1972), А. П. Лисицина (1978), К. Н. Турекяна (Turekian, 1969). В табл. 17 использованы данные преимущественно двух последних авторов. Для определения некоторых геохимических показателей необходимо знать концентрацию элементов не только в морской воде, но также и в твердой фазе растворимых веществ (в сумме солей морской воды). В таблице приведены соответствующие данные, для расчета которых величина средней солености воды океана принята равной 35 мг/л.

Диапазон средних величин концентраций рассеянных элементов в водах Мирового океана достигает 10 математических порядков, т. е. примерно такой, как и в земной коре, но содержание и соотношение элементов совершенно иные. Отчетливо доминируют бром, стронций, бор и фтор, концентрация которых более 1000 мкг/л, а общее содержание в океанической воде измеряется триллионами тонн. В значительном количестве присутствуют литий, рубидий, йод, барий. Их концентрация превышает 10 мкг/л, а их массы, растворенные в океане, составляют сотни и десятки миллиардов тонн. Примерно половина рассеянных в воде металлов имеет кон-

центрацию 1—10 мкг/л, а их массы оцениваются миллиардами тонн. Таковы молибден, цинк, уран, никель, ванадий, титан, медь. Другая половина металлов имеет концентрацию в сотые и десятые доли мкг/л, а растворенную массу — в сотни миллионов тонн каждый. Эту группу составляют олово, марганец, кобальт, серебро, хром, ртуть, кадмий. Среди элементов с очень низкой концентрацией (менее 0,09 мкг/л) имеется лишь один металл из группы тяжелых — свинец.

Солевой состав океана находится в сложных соотношениях с составом литосферы. Сопоставив концентрации химических элементов в твердой фазе растворенных веществ морской воды (т. е. в сумме морских солей) с кларками гранитного слоя земной коры, можно получить представление о направленности перераспределения элементов между континентами и Мировым океаном. Величины этих отношений приведены в табл. 17. Общую картину можно суммировать в следующем виде.

Элементы, концентрирующие в твердой фазе растворенных солей:

Вг, В, J, Sr.

Элементы, концентрация которых в массе солей уменьшается:

в  $10^{-1}$ : Mo, Au, Li, Hg

в  $10^{-2}$ : Ag, F, Sb, U, As, Cd, Se

в  $10^{-3}$ : Zn, Cs, Rb, Cu, Ge, Co, Ga, Pb

в  $10^{-4}$ : Ba, V, Ni, Sn, Bi, Cr

в  $10^{-5}$ : Mn, Y

в  $10^{-6}$ : Ti, Nb, Be, Zr, Sc

в  $10^{-7}$ : Th, Ce

### **Проблемы водной миграции и геохимия рассеянных элементов в речных водах**

Исходя из представлений о важной роли ионов в земной коре, можно предполагать, что определенное значение имеют закономерности поведения ионов и в природных водах. Приложение теории ионных растворов к природным условиям усиленно развивалось в геохимии под влиянием идей В. М. Гольдшмидта.

Связь иона с молекулами воды (гидратация ионов) зависит от заряда иона и от его радиуса. Отношение

Содержание растворимых форм рассеянных элементов  
в Мировом океане

Элементы	Средняя концентрация		Отношение кон- центрации в сумме солей к кларку гранитного слоя	Общая мас- са, млн. т
	в воде, мкг/л	в сумме со- лей, $1 \cdot 10^{-4}\%$		
Br	67 300,0	1 922,9	874,0	92 201 000
Sr	8 100,0	231,4	1,0	11 097 000
B	4 450,0	127,1	13,0	6 096 500
F	1 300,0	37,1	0,05	1 781 000
Li	170,0	4,9	0,16	232 900
Rb	120,0	3,4	0,0022	164 400
J	64,0	1,8	3,6	87 680
Ba	21,0	0,57	0,00084	28 770
Mo	10,0	0,29	0,22	13 700
Zn	5,0	0,14	0,0027	6 850
U	3,3	0,094	0,036	4 521
As	2,6	0,074	0,039	3 562
V	1,9	0,054	0,00071	2 603
Ti	1,0	0,029	0,000088	1 370
Cu	0,90	0,025	0,0011	1 233
Ni	0,50	0,014	0,00054	685
Mn	0,40	0,011	0,000016	548
Sb	0,33	0,0094	0,047	452
Cs	0,30	0,0086	0,0023	
Cr	0,20	0,0057	0,00017	274
Hg	0,15	0,0043	0,130	206
Cd	0,11	0,0031	0,019	151
Ag	0,10	0,0029	0,065	137
Se	0,09	0,0026	0,019	123
Ge	0,06	0,0017	0,0013	82,2
Co	0,03	0,00086	0,0012	41,1
Ga	0,03	0,00086	0,0012	41,1
Pb	0,03	0,00086	0,0012	41,1
Zr	0,026	0,00070	0,000041	34,0
Sn	0,020	0,00057	0,00021	27,4
Bi	0,020	0,00057	0,00021	27,4
Y	0,013	0,00037	0,00001	17,8
Au	0,011	0,00031	0,26	15,1
Nb	0,005	0,00014	0,000007	6,9
Sc	0,001	0,000028	0,0000025	1,4
Ce	0,001	0,000028	0,00000034	1,4
Be	0,0006	0,000017	0,0000068	0,8
Th	0,0004	0,000011	0,00000079	0,6

заряда к радиусу было названо американским химиком Г. Картледжем (1928) ионным потенциалом. Он является мерой поверхностной плотности заряда иона. Положительный заряд отталкивает катионы водорода (протоны) в молекуле воды. Если это отталкивание слабо (ионный потенциал низкий), то катион металла находится в растворе. Когда отталкивание настолько сильно, что молекулы воды теряют оба свои протона (ионный потенциал высокий), то образуются хорошо растворимые комплексные кислотные анионы и металл остается в растворе. В промежуточном случае, когда молекулы воды теряют только по одному протону, образуются нерастворимые соединения катиона металла с ОН-группами, которые выпадают в осадок. Некоторые ученые, в частности В. М. Гольдшмидт, придавали особое важное значение ионному потенциалу.

Показателем выпадения из растворов нерастворимых соединений, т. е. новообразованных минералов, может служить произведение растворимости — произведение молярных концентраций ионов, составляющих минерал, в насыщенном растворе. Эта величина постоянная для определенных температуры и давления. Зная содержание растворенного в воде какого-либо распространенного компонента, можно ориентировочно определить, при каких концентрациях можно ожидать осаждения рассеянных элементов в виде соединений с этим компонентом.

Для нахождения ионов в растворенном состоянии большое значение имеют не только их свойства, но и состояние водной среды, в первую очередь кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия. Катионы многих элементов находятся в растворенном состоянии в сильно кислой среде. Повышение рН влечет за собой их выпадение в форме гидроксидов. Ниже приведены значения рН, при которых начинается осаждение гидроксидов некоторых элементов из разбавленных растворов при 25 °С:

$\text{Ga}(\text{OH})_3$ —3,5	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ —6,0
$\text{Sc}(\text{OH})_3$ —4,9	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ —6,7
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ —5,2	$\text{Co}(\text{OH})_2$ —6,8
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ —5,3	$\text{Hg}(\text{OH})_2$ —7,0
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ —5,4	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ —9,0
$\text{Be}(\text{OH})_2$ —5,7	

Многие реакции, происходящие в природных водах, сопровождаются переходом электронов от одного иона к другому, что измеряется величиной окислительно-восстановительного потенциала ( $E_h$ ). Изменение числа наружных электронов сопровождается изменением свойств (в частности, способности находиться в виде гидратированного иона в растворе). Разные типы природных вод характеризуются определенным сочетанием  $E_h$  и  $pH$ , что отражается на устойчивости иона в растворе. Показателями различных градаций  $E_h$  и  $pH$  служат природные химические соединения (новообразованные минералы). Например, при низких  $E_h$  образуются сульфаты металлов, но при очень низких значениях они уже не могут существовать и за их счет образуются сульфиды. Советский ученый А. И. Перельман (1975, 1979) сформулировал концепцию о геохимических барьерах, на которых в силу изменения физико-химических условий среды выпадают те или иные рассеянные элементы. Идея о геохимических барьерах успешно развивается.

При всей очевидности изложенных выше теоретических положений их проявление в реальных условиях очень сильно затруднено. Прежде всего, переход рассеянных элементов в раствор в значительной мере определяется наличием тех или иных форм их нахождения (см. предыдущие главы) и устойчивостью минералов-носителей. Некоторые минералы-носители так плохо растворяются, что основная масса заключенных в них рассеянных элементов остается в их обломках, не поступает в раствор и, следовательно, не подчиняется соответствующим законам. Находясь в растворе, рассеянные элементы имеют настолько низкую концентрацию, что это мешает реализации реакции: растворенное состояние  $\rightarrow$  его нарушение  $\rightarrow$  выпадение индивидуализированной нерастворимой формы в осадок. Отклонениям от теории ионных растворов также способствуют рассеянные элементы, присутствующие в природных водах не только в виде простых ионов, но и в других формах. Очень сильно сказывается влияние живых организмов и продуктов их метаболизма. Эти факторы особенно проявляются в ландшафтах и в зоне гипергенеза, где термодинамическое равновесие нехарактерно и преобладают нестационарные процессы. По этому поводу Б. Б. Полюнов писал: «...как только геохимия подходит... к зоне гипергенеза, немедленно нарушается стройность ее по-

строений, созданных на основании изучения более глубоких оболочек»<sup>1</sup>.

Последние 20 лет американский геохимик Р. М. Гаррелс и его научная школа настойчиво пропагандируют объяснение закономерностей распределения химических элементов в природных водах и осадочных отложениях, исходя из модели: неразбавленный раствор — осадок. При таком допущении определяющее воздействие на судьбу элемента оказывает совместное влияние окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий, которые наглядно характеризуют  $E_h$  — рН диаграммами. Для макроэлементов упомянутая концепция в некоторых случаях отвечает действительности. В то же время многие геохимики, в том числе соотечественники Р. М. Гаррелса, отмечают ограниченность и недостаточность его модели применительно к сложным природным условиям, особенно для микроэлементов. Известный специалист по геохимии осадочных пород — К. Б. Краускопф (1958) подчеркивал, что осаждение рассеянных металлов из растворов в природных водах не определяет закономерностей их распределения в осадочных породах. Крупный геохимик-океанолог Э. Д. Голдберг (1963) установил, что концентрация рассеянных элементов в океане, за исключением стронция и, возможно, бария, не подчиняется условиям равновесия при растворении, и полагает, что к построениям Гаррелса следует относиться с осторожностью.

В связи с вышеизложенным наряду с попытками приложения к природным явлениям тех или иных теоретических построений важно обобщить фактические данные о содержании микроэлементов в природных водах.

Обратимся к источникам поступления растворимых соединений в Мировой океан. Его объем беспрестанно пополняется за счет водного стока, который оценивается величиной 37 тыс. км<sup>3</sup> в год. Следовательно, менее чем за 50 тыс. лет в океан поступает столько же воды, сколько в нем имеется в настоящее время. Разумеется, круговорот воды обеспечивает примерно постоянный объем океана. Вместе с водой поступают растворенные вещества. Геохимия морских и речных вод неразрывно связана. Вовлечение рассеянных элементов в водную

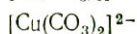
---

<sup>1</sup> *Полынов Б. Б.* Избранные сочинения. М., 1956, с. 354.

миграцию на суше является первым этапом этого взаимодействия.

В речных водах содержатся растворимые формы рассеянных элементов, не захваченные в биологический круговорот. Текучие воды на поверхности суши обычно имеют величину рН от 4,5 до 8,5. При таких значениях рН многие металлы (цинк, хром, медь, бериллий, свинец, кадмий, никель, кобальт и др.) могут находиться в растворенном состоянии, выпадать в осадок и вновь переходить в раствор. Но их фактическое содержание в природных водах так незначительно, что регулирующее действие рН не сказывается. Концентрация металлов в чистой речной воде часто ниже их содержания в растворах после осаждения гидроксидом. В некоторых случаях образующиеся ничтожно малые количества нерастворимых гидроксидов металлов находятся в виде субколлоидных сгустков, которые не выпадают в осадок, а мигрируют в состоянии разбавленных коллоидных растворов. В то же время находящиеся в растворе рассеянные элементы могут активно сорбироваться гелями соединений макроэлементов (в первую очередь гидроксидами железа), высокодисперсными частицами глин и осаждаться в таких условиях, в которых теоретически этого не должно быть.

Значительная часть рассеянных элементов присутствует в природных водах не в виде простых ионов, а в форме комплексных соединений. В этом случае устойчивость элемента в растворе сильно возрастает и не ограничивается теми щелочно-кислотными и окислительно-восстановительными условиями, в которых может находиться в растворе простой ион. Как показал В. В. Щербина (1972), образование неорганических комплексных соединений характерно для хрома, никеля, кобальта, меди, цинка, урана. При этом возникают соединения типа:



и др.

Весьма важное значение для водной миграции имеют комплексные органические, особенно внутрикомплексные (хелатные), соединения металлов. В этих соединениях ион металла имеет ионную и координационную связь с отдельными функциональными группами

внутри молекулы. Ионная связь осуществляется обычно группами  $\text{COOH}$ ;  $\text{OH}$ ;  $\text{NH}_2$ ;  $\text{SO}_3\text{H}$ ;  $\text{NOH}$ ; координационная связь — группами  $-\text{NH}_2$ ;  $\text{NH}-\text{N}=\text{}$ ;  $=\text{NOH}-$ ;  $-\text{OH}$ ;  $=\text{C}=\text{O}$ ;  $=\text{S}=\text{O}$ ;  $=\text{S}-$ . В комплексообразовании принимают участие аминокислоты, ароматические соединения (полифенолы), кислоты жирного ряда, гетероциклические соединения типа хинолина, гуминовые и фульвокислоты (Якушевская, 1973). Устойчивость комплекса зависит от поляризуемости катиона-комплексообразователя и органического соединения, реакции среды и концентрации рассеянного металла. Обычно комплексы устойчивы в слабокислых и нейтральных водах, при сильном возрастании рН разрушаются. Интересно, что наибольшая устойчивость хелатных соединений соответствует низкой концентрации металла, увеличение концентрации приводит к их разрушению.

Комплексные металлоорганические соединения распространены очень широко. На территории лесных ландшафтов с кислыми почвами эти соединения являются преобладающей формой растворенных металлов. С усилением засушливости и соответственным повышением рН почвенных растворов и поверхностных вод значение комплексов уменьшается, хотя и остается достаточно большим. Например, в воде Днепра больше половины растворенных металлов находится в форме металлоорганических соединений.

Геохимические и биоклиматические различия водосборных площадей и разнообразие форм рассеянных элементов обуславливают сильную вариацию их концентраций в речных водах. Поэтому определение величины средней концентрации микроэлементов в водах суши более условно, чем в океане. Для расчетов, приведенных в табл. 18, нами использованы данные, обоснованные большим фактическим материалом (Виноградов, 1967; Лисицин, 1978; Durrum, Hafty, 1963; Goldberg, 1963; Bowen, 1966; Turekian, 1969).

Хотя общая минерализация пресных речных вод значительно меньше соленых морских, глобальный вынос рассеянных элементов в растворенном состоянии весьма значителен. Для фтора и стронция он равен миллионам тонн, для брома, йода, бора, а также цинка, марганца и меди — сотням тысяч тонн в год. Большая часть рассеянных элементов удаляется с суши в количестве десятков тысяч тонн в год. Годовой вынос селе-

на, галлия, ртути, урана и тория измеряется тысячами тонн, и лишь отдельные элементы выносятся в меньшем количестве.

Представление о выносе растворенных масс элементов должно быть дополнено оценкой степени вовлечения их в водную миграцию.

Б. Б. Полюнов в 1933 г. показал, что интенсивность водной миграции элемента определяется не количеством его в воде, а соотношением концентраций в воде и в дренируемой горной породе. Ученик и последователь Полюнова А. И. Перельман (1975) предложил использовать коэффициент водной миграции ( $K_v$ ), равный отношению концентраций элемента в сухом остатке воды и в породе. Оценивая интенсивность вовлечения элемента в водную миграцию в глобальном масштабе, необходимо рассчитать отношение среднего содержания в сухом остатке речных вод к кларку этого же элемента в гранитном слое континентов.

Таблица 18

Содержание растворимых форм рассеянных элементов в речных водах и интенсивность их вовлечения в водную миграцию

Элементы	Средняя концентрация		Глобальный вынос с речным стоком, тыс. т/год	Коэффициент водной миграции	Элементы	Средняя концентрация		Глобальный вынос с речным стоком, тыс. т/год	Коэффициент водной миграции
	в воде, мкг/л	в сумме солей, 1·10 <sup>-4</sup> %				в воде, мкг/л	в сумме солей, 1·10 <sup>-4</sup> %		
F	90	750,0	3 300,0	1,04	Mo	1	8,3	37,0	6,38
Sr	80	667,0	2 600,0	2,90	Pb	1	8,3	37,0	0,52
Br	20	167,0	740,0	75,91	Sb	1	8,3	37,0	41,50
Zn	20	167,0	740,0	3,27	V	0,9	7,5	33,0	0,10
Ba	20	167,0	740,0	0,25	Y	0,7	5,8	26,0	0,16
B	10	83,0	370,0	8,30	Sn	0,5	4,2	19,0	1,56
Mn	10	83,0	370,0	0,12	U	0,5	4,2	19,0	0,96
Cu	7	58,0	260,0	2,64	Co	0,3	2,5	11,0	0,34
I	5	41,0	185,0	82,00	Ag	0,3	2,5	11,0	52,08
Ti	3	25,0	110,0	0,01	Cd	0,2	1,7	7,4	8,50
Zr	2,6	22,0	96,0	0,13	Se	0,2	1,7	7,4	12,14
Li	2	17,0	74,0	0,57	Th	0,1	0,83	3,7	0,06
As	2	17,0	74,0	8,95	Ga	0,09	0,75	3,3	0,04
Ni	2	17,0	74,0	0,65	Hg	0,07	0,58	2,6	17,58
Cr	1	8,3	37,0	0,24	Sc	0,04	0,3	1,5	0,03

Минерализация воды в реках сильно различается, поэтому средняя величина минерализации разными авторами определяется неодинаково. В соответствии с Д. А. Ливингстоном (1963) мы приняли среднюю величину, равную 120 мг/л. Исходя из этой цифры и объема годового стока воды с континентов в  $37 \cdot 10^{15}$  л количество растворенных соединений, ежегодно удаляемых с суши, составляет около 4,4 млрд. т. Концентрация элементов в пересчете на 120 мг/л сухого остатка приведена в графе 3 табл. 18.

По величинам Кв рассеянные элементы группируются следующим образом:

Кв = 10n: I, Br, Ag, Sb, Hg, Se, Cd

Кв = n: As, B, Mo, Zn, Sr, Cu, Sn, F

Кв = 0,1: U, Ni, Li, Pb, Co, Ba, Cr, Y, Mn, V, Zr

Кв = 0,01: Th, Ga, Sc, Ti

Все рассмотренные выше данные относятся исключительно к элементам, находящимся в растворенном состоянии. Но значительно большие их количества переносятся не в растворе, а вместе со взвешенными в воде механическими частицами. Исследования А. П. Лисицина (1978) и его сотрудников показали, что основная масса рассеянных элементов, переносимых речными водами, связана со взвесью. В таком состоянии находится свыше 98% титана, скандия, ниобия, галлия, ванадия, хрома, от 90 до 98% — кобальта, никеля, рубидия, иттрия, циркония, бария и тория. Даже элементы, обладающие высокой интенсивностью водной миграции, и те преимущественно мигрируют не в растворе: 70—80% всей массы меди, цинка, молибдена, серебра и стронция переносятся реками вместе с механической взвесью.

### **Трансформация состава растворенных элементов при переходе речных вод в океанические**

В. М. Гольдшмидт (1952) образно сравнил геохимические процессы, происходящие в океане, с последовательным качественным химическим анализом, проводимым в гигантских масштабах. Огромные массы вещества, выносимого реками с суши, выпадают в пределах шельфа и в приконтинентальных морях в результате механи-

ческих, химических и биологических процессов. По оценке А. П. Лисицина (1978), суммарная величина твердого стока равна 18,5 млрд. т в год. Более 92% этого количества выпадает в краевых морях и близ устьев рек и лишь 7,8% достигает глубоководных областей океана.

Вместе с осаждением относительно крупных обломков и соединений главных элементов осаждаются и рассеянные, часто образующие крупные месторождения. Значительная часть запасов руд марганца, меди, ванадия и некоторых других металлов имеет осадочное происхождение. Еще большее количество металлов выпадает в рассеянном состоянии, соосаждаясь с распространенными соединениями. Например, быстрое разрушение комплексных железоорганических соединений в щелочной морской воде и энергичное осаждение образовавшихся сгустков гидроксидов железа сопровождаются сорбционным захватом скандия, кобальта, никеля, меди, ванадия и др. При осаждении фосфатов накапливается другой комплекс рассеянных элементов.

Таким образом, периферийная зона Мирового океана служит глобальной геохимической ловушкой, задерживающей большую часть вещества, сносимого с континентов. Тем не менее крупные массы рассеянных элементов проходят этот фильтр и поступают в открытый океан.

Структура микроэлементарного состава океанических и континентальных вод принципиально различается. Если в речных водах преобладающая часть рассеянных элементов сосредоточена в материале взвесей, то в океане возрастает удельное значение растворенных форм. Количество взвешенных форм элементов в океанической воде в сотни и тысячи раз меньше их растворимых форм. Даже такие не склонные к нахождению в растворе элементы, как свинец, скандий, иттрий, цирконий, титан, хром, присутствуют в океане преимущественно в растворенном состоянии. Кроме того, состав Мирового океана формируется под воздействием не только речного стока, но также и поступлений из недр Земли в результате вулканической деятельности и процессов формирования океанической коры в тектонически активных зонах дна.

В речной воде в тысячи раз меньше брома, в сотни раз — бора, в десятки раз — стронция, лития, рубидия,

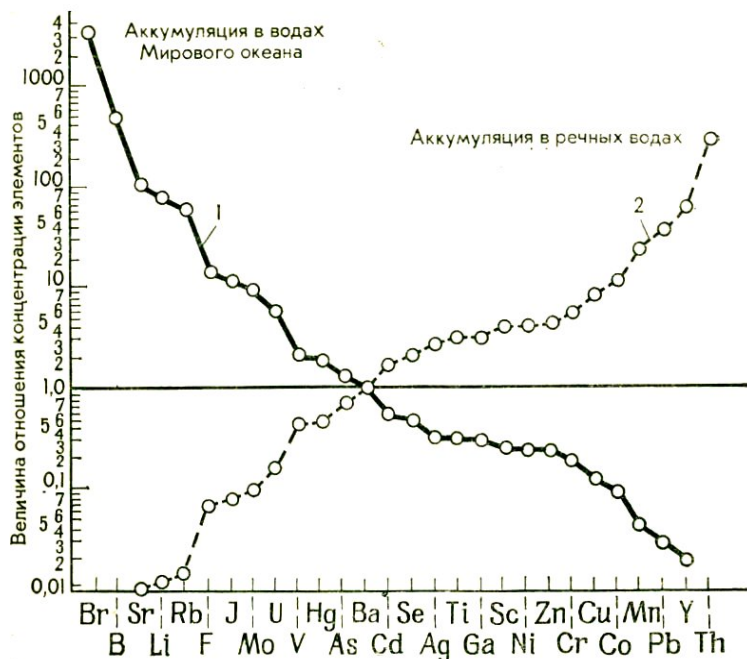


Рис. 15. Соотношение средних концентраций рассеянных элементов в речных и океанических водах.

Величина соотношения: 1 —  $\frac{\text{концентрация в океане}}{\text{концентрация в реках}}$ ;

2 —  $\frac{\text{концентрация в реках}}{\text{концентрация в океане}}$

фтора, йода. В то же время в речных водах в десятки раз больше марганца, иттрия, свинца, тория. Следовательно, при поступлении речных вод в Мировой океан происходит существенная перегруппировка растворимых масс рассеянных элементов. Это наглядно представлено на графиках (рис. 15).

Трансформация состава при переходе речных вод в океанические отражается не только на изменении концентрации элементов, но и на их соотношении. Давно было замечено, что концентрация многих тяжелых металлов в океанической воде ниже, чем в речной. Однако то обстоятельство, что наряду с уменьшением абсолютного содержания металлов коренным образом меняется их соотношение, долгое время не было оценено.

Тот факт, что концентрация железа в океанической воде по сравнению с речной меньше почти в 200 раз, концентрация меди — только в 7, а цинка — в 4 раза, означает относительное обогащение океанической воды двумя последними металлами.

Для оценки изменения соотношения элементов при выносе их речными водами в океан японский геохимик К. Сугавара в 1961 г. предложил использовать коэффициент обогащения. Для его определения рассчитывается отношение концентрации данного элемента и эталонного в земной коре. Затем определяется отношение концентраций этих же элементов в изучаемой воде (морской или речной) и полученное отношение делится на первое, вычисленное для земной коры. В качестве эталонного элемента, по отношению к которому нормируется концентрация всех других, принято железо. Для наших расчетов использованы величины, приведенные в табл. 1 (кларки гранитного слоя земной коры континентов), а также в табл. 17 и 18.

Из данных табл. 19 видно, что в процессе преобразования континентальных (речных) вод в океанические

Таблица 19

Соотношение рассеянных элементов  
в речной и океанической воде  
(нормирование по железу)

Элементы	Коэффициент обогащения		Элементы	Коэффициент обогащения	
	средний состав океанической воды	средний состав речной воды		средний состав океанической воды	средний состав речной воды
Br	324 000 000	492,0	Zn	1 050	21,4
B	4 670 000	53,6	Cu	426	16,4
I	1 340 000	538,0	V	267	0,6
Sr	372 000	18,8	Ni	208	4,2
Mo	81 700	41,7	Sn	78,7	10,0
Li	60 200	3,6	Cr	62,8	1,6
Hg	48 400	110,0	Co	44,0	2,2
Ag	22 300	346,0	Pb	20,0	3,4
F	19 100	65,0	Mn	6,3	0,8
Sb	16 100	250,0	Y	3,8	1,0
As	14 300	56,0	Ti	3,2	0,1
U	13 500	10,0	Zr	1,6	0,8
Cd	7 270	68,2	S	0,9	0,2
Rb	7 060	0,6	Th	0,3	0,4
Se	6 670	76,9	Fe	1,0	1,0

происходит глубокое изменение соотношения растворенных элементов. Хотя осаждение основной массы растворимого железа при поступлении речных вод в бассейн Мирового океана и вызывает разное возрастание относительной концентрации почти всех элементов, но их соотношение в океанической воде не остается неизменным. Наиболее сильно возрастает относительная концентрация у тех элементов, абсолютная концентрация которых в океане (бром, бор, йод, стронций) значительно увеличивается. У молибдена, ртути, урана абсолютная концентрация увеличивается всего в несколько раз, но относительная — в тысячи. Так же сильно возрастает относительная концентрация мышьяка, сурьмы, серебра, кадмия, селена, хотя их абсолютная концентрация в морской воде ниже, чем в речной, или почти одинакова, как у мышьяка.

Относительная концентрация возрастает в десятки и сотни раз у других рассеянных металлов. Она слабо изменяется лишь у тех элементов, которые при поступлении речных вод столь же активно, как железо, осаждаются в периферийной зоне Мирового океана. Таковы торий, скандий, цирконий, титан, иттрий и марганец.

### **Процессы выведения растворенных рассеянных элементов из океана**

Неотъемлемой частью океанической воды являются мелкие механические взвеси. Наиболее дисперсные частицы, вынесенные с суши и не осевшие в приконтинентальной зоне, во взвешенном состоянии переносятся на большие расстояния. К ним добавляются тонкие продукты вулканических выбросов и атмосферной пыли, а также остатки планктонных организмов в виде карбонатных и опаловых панцирей, органического вещества.

В дальнейшем при медленном осаждении взвешенный материал определенным образом изменяется. Происходит разрушение органического вещества и растворение микроскопических панцирей и скелетов планктонных организмов. В пелагических областях океана в процессе осаждения сохраняется не более 5% исходного органического вещества, от 1 до 8% аморфного кремнезема (опала), карбонаты кальция часто растворяются полностью. Нерастворимые взвеси являются активными сорбентами. Медленно опускаясь сквозь тол-

щу воды, масса высокодисперсных частиц сорбирует рассеянные элементы, способствуя их удалению из океана и длительному захоронению в донных осадках. Часть элементов задерживается от выведения в осадок благодаря их захвату организмами планктона и систематическому вовлечению в биологический круговорот. В силу этого содержание многих рассеянных элементов в поверхностном слое океана больше, чем в более глубоких слоях.

Среди пелагических илов (глубоководных отложений океана) можно выделить две группы. Первая состоит преимущественно из биогенных образований планктона, вторая возникла в основном из частиц небιοгенного происхождения. В первой группе наиболее распространены известковые (карбонатные) илы, во второй — глинистые илы. Карбонатные илы занимают около  $\frac{1}{3}$  площади дна Мирового океана, глинистые — более  $\frac{1}{4}$ . Сопоставив микроэлементарный состав океанической воды и этих групп илов, можно представить картину распределения рассеянных элементов в Мировом океане. Так как для количественного сравнения необходимо оперировать с одинаковыми фазами, то коэффициент седиментационной концентрации  $K_c$  рассчитывается как величина отношения

$$K_c = \frac{O}{C},$$

где  $O$  — концентрация элемента в осадках;

$C$  — его концентрация в сумме растворимых солей океанической воды.

Последние данные взяты из табл. 17. Содержание элементов в пелагических илах океана принято по данным К. К. Турекяна и К. Х. Ведеполя (1961).

Данные табл. 20 показывают, что в океане происходит закономерное разделение рассеянных элементов. В биогенных осадках возрастает концентрация стронция и йода; в илах, где преобладают небιοгенные компоненты, значительно больше металлов. Некоторые элементы очень слабо выносятся из раствора в илы и накапливаются в морской воде. Их следует называть талассофильными<sup>1</sup>. Рассчитав отношение между концентрациями элемента в сумме растворимых солей морской

---

<sup>1</sup> Thalassa (греч.) — море, philos (греч.) — любящий.

воды и в илах, мы получим величину коэффициента талассофильности  $K_t$ , показывающего, в сколько раз данного элемента больше в солевой части морской воды по сравнению с осадком. Талассофильные элементы, аккумулирующиеся в растворенной солевой части воды, имеют следующие коэффициенты  $K_t$ .

По отношению:	к глинистым илам	к известковым илам
йод . . . . .	180,0	36,0
бром . . . . .	27,5	27,5
стронций . . . . .	1,3	0,1
бор . . . . .	0,6	2,3
молибден . . . . .	0,01	10,0
литий . . . . .	0,09	1,0

Разделение рассеянных элементов по основным типам осадков океана обобщено в табл. 20. Данные показывают, что концентрация элементов, связанных с взвешенными дисперсными частицами, значительно превышает содержание их в растворимой части морской воды. В скоплениях небιοгенных частиц (глинистых илах) концентрация почти всех элементов выше, чем в биогенных илах. Это объясняется большим количеством в последних карбонатного вещества, содержащего значительно меньше микроэлементов, чем силикатная масса глинистых илов. В то же время уровни превышения концентраций в илах разного состава очень хорошо выдерживаются.

Самыми высокими коэффициентами седиментационной концентрации отличаются торий, марганец, иттрий, цирконий, титан, ниобий, скандий. Они в наибольшем количестве содержатся как в биогенных, так и в небιοгенных осадках. В то же время их содержание в растворе наиболее низкое. По-видимому, элементы этой группы в основном входят в состав дисперсных, взвешенных частиц небιοгенного происхождения. Постоянная примесь этих частиц в известковых илах обуславливает присутствие указанных элементов.

Вторую группу преимущественно составляют тяжелые металлы (свинец, хром, медь, кобальт, никель, ванадий, цинк), а также галлий и германий. Они частично входят в состав небιοгенных взвесей, но также в значительном количестве присутствуют в растворенном

Таблица 20

## пределение рассеянных элементов в Мировом океане

Средняя концентрация, 1·10 <sup>-4</sup> %		Коэффициент седиментационной концентрации, Кс	
в глинистых илах	в известковых илах	в глинистых илах	в известковых илах
70,0	70,0	0,036	0,036
180,0	2 000,0	0,78	8,68
230,0	55,0	1,81	0,43
1 300,0	540,0	35,04	14,56
57,0	5,0	11,63	1,02
110,0	10,0	32,35	2,94
0,01	0,05	0,0056	0,028
2 300,0	190,0	4 035,1	333,0
27,0	0,03	93,1	0,1
165,0	35,0	1 178,5	250,0
1,3	n·0,1	13,8	n
13,0	1,0	175,7	13,5
120,0	20,0	2 222,2	370,4
4 600,0	770,0	158 620,7	26 551,7
250,0	30,0	10 000,0	1 200,0
225,0	30,0	19 736,8	2 142,8
6 700,0	1 000,0	609 090,9	90 909,1
1,0	0,15	106,4	15,9
6,0	0,4	697,7	46,5
90,0	11,0	15 789,4	1 929,8
0,4	0,04	93,0	9,3
0,42	0,035	135,5	11,0
0,11	n·0,01	37,9	n
0,17	0,17	65,4	65,4
2,0	0,20	1 176,5	117,6
74,0	7,0	86 046,5	8 139,5
20,0	13,0	23 255,8	15 116,3
80,0	9,0	93 023,3	10 465,1
150,0	20,0	214 285,7	28 571,4
1,5	n·0,1	2 630,0	n·100,0
90,0	42,0	243 243,2	97 674,4
14,0	4,6	100 000,0	32 857,1
19,0	2,0	680 000,0	71 430,0
7,0	1,7	630 000,0	181 000,0

состоянии и активно сорбируются. Коэффициенты седиментационной концентрации металлов в глинистых илах равны 1000·п и более, в карбонатных илах — в 10 раз меньше. Следовательно, главным способом, которым выводится из океана основная масса рассеянных металлов, является их сорбционное связывание. Особое положение в этой группе принадлежит барию. Он в большом количестве присутствует во взвешях в

Таблица 21

**Избирательная концентрация рассеянных элементов  
в основных типах донных отложений океана**

Величина коэффициента седиментационной концентрации, Кс	Рассеянные элементы
Биогенные карбонатные илы	
п	Rb<U, Ag, Sr<Hg
10 п	Cd<As<F<Sb<Cs<Se
100 п	Ge<Zn<Ba<Sn<V
1 000 п	Cu<Cr<Ni<Co<Pb
10 000 п	Zr<Nb<Ga<Ti<Sc<Mn<Th
Небиогенные глинистые илы	
п	B
10 п	Li<U<Rb<F<Ag<Se<Mo<Hg
100 п	Sb<Cd<As<Cs
1 000 п	Ge<Zn<V<Sn<Ba
10 000 п	Cu<Cr<Ni<Ga<Co<Pb
100 000 п	Nb<Ti<Zr<Y<Mn<Th, Sc

виде мелких частиц барита биогенного происхождения (Гурвич и др., 1978). Поэтому, хотя основные массы бария и находятся в глинистых илах, ведущие процессы его вывода из океана биогеохимические.

В третью группу входят металлы и металлоиды, хорошо растворимые в морской воде, — литий, рубидий, уран, фтор, мышьяк, ртуть, кадмий, селен, сурьма, цезий. Преобладающая часть элементов этой группы имеет, как правило, в морской воде более высокую концентрацию, чем в речной. Чем больше растворено элемента в морской воде, тем меньше величина коэффициента седиментационной концентрации. В силу относительно повышенного содержания в воде перечисленные элементы, как показано в предыдущей главе, активно поглощаются организмами моря. Поэтому их последовательность в рядах избирательной концентрации неодн-

накова для биогенных осадков и глинистых илов (табл. 21).

Некоторые элементы III группы стоят особняком. В первую очередь это относится к стронцию, который активнее переходит в раствор, чем сорбируется глинистыми частицами. Поглощение стронция планктоном так велико, что его концентрация в известковых илах в несколько раз больше, чем в сумме солей океанической воды. Бор, основная масса которого также находится в растворенном состоянии, значительно менее энергично в отличие от стронция поглощается живыми организмами моря, но активно сорбируется небиогенными взвешенными частицами и аккумулируется в глинистых илах. Молибден слабо накапливается в биогенных осадках, его концентрация в солевой части морской воды больше примерно в 10 раз. Основная его масса, так же как и других металлов, сорбируется взвесями и связывается в глинистых илах. Концентрация лития в солевой части морской воды и в известковых илах примерно одинакова, а в глинистых — в 10 раз больше. Коэффициенты концентрации фтора в глинистых и известковых илах имеют один математический порядок. На отдельных участках концентрация фтора в известковых осадках достигает такой величины, что образуется фтористый кальций — раговкит. Прочие элементы этой группы сильнее сорбируются небиогенными взвесями, чем аккумулируются в биогенных осадках.

Многие представители III группы токсичны: мышьяк, ртуть, кадмий, сурьма, цезий, селен, уран. Их систематическое поступление с речным стоком на протяжении миллионов лет и относительно хорошая растворимость могли бы вызвать неуклонный рост концентрации вплоть до пределов, представляющих опасный уровень. Этому, к счастью, препятствуют их связывание в продуктах отмирания планктона и процессы сорбционного поглощения.

Зная массу элемента в Мировом океане и величину его годового поступления, можно определить скорость его удаления из океанического раствора. Например, количество мышьяка в океане составляет примерно  $3,6 \times 10^9$  т, с речным стоком приносится  $74 \cdot 10^3$  т/год. Следовательно, за период, равный  $\frac{3,6 \cdot 10^9}{74 \cdot 10^3} = 480$  тыс. лет,

происходит полное удаление всей массы мышьяка из Мирового океана.

Оценку времени нахождения элементов в растворенном состоянии в океане предпринимали многие авторы: Т. Ф. Барт (1961), Э. Д. Голдберг (1965), Х. Дж. Боуэн (1966), А. П. Виноградов (1967) и др. Данные разных авторов имеют большие или меньшие расхождения. Согласно нашим расчетам, периоды полного удаления растворенных рассеянных элементов из Мирового океана характеризуются следующими интервалами времени (в годах):

- n·10<sup>2</sup>: Th, Zr, Y, Sc
- n·10<sup>3</sup>: Pb, Sn, Mn, Co, Cu, Cr, Zn, Ni
- n·10<sup>4</sup>: Sb, Ga, Ti, Ag, Se, Cd, Ba, V, Hg
- n·10<sup>5</sup>: U, Mo, J, As, F
- n·10<sup>6</sup>: Rb, Li, Sr
- n·10<sup>7</sup>: B
- n·10<sup>8</sup>: Br

При всей ориентировочности таких расчетов порядки полученных величин позволяют выделить группы рассеянных элементов, различающихся длительностью нахождения в океаническом растворе. Обратившись вновь к табл. 20, легко заметить, что элементы, наиболее интенсивно концентрирующиеся в глубоководных илах, имеют наименьшую длительность нахождения в океане. Таковы торий, цирконий, иттрий, скандий. К ним близки периоды нахождения в океаническом растворе свинца, марганца, хрома, кобальта. Большая часть металлов полностью выводится из океана на протяжении нескольких тысяч или десятков тысяч лет. Галассофильные элементы, отличающиеся небольшим коэффициентом концентрации в пелагических илах, находятся в растворенном состоянии сотни тысяч лет и более.

Совершенно особый тип аккумуляции рассеянных элементов в океане связан с формированием железомарганцевых конкреций. Механизм их образования загадочен. Гелевое состояние первичного осадка гидроксидов железа и марганца не вызывает сомнения. Об этом свидетельствуют разнообразные метаколлоидные микротекстуры конкреций. Их рост происходит на участках отчетливо выраженных донных течений. По-видимому, массы движущихся вод обеспечивают постоянное поступление металлов в растворимом состоянии. В процессе образования и агломерации гелей оксидов железа

и марганца происходит интенсивный селективный захват рассеянных металлов из морской воды.

Характеристика перераспределения рассеянных элементов при этом процессе дается в табл. 22. При составлении таблицы использованы средние величины концентрации элементов в конкрециях со дна Тихого океана, полученные американским ученым Дж. Л. Мери (1965)

Таблица 22

Рассеянные элементы в железомарганцевых конкрециях Тихого океана

Элементы	Средняя концентрация, 1·10 <sup>-4</sup> %	Годовой захват элементов конкрециями, тыс. т/год	Коэффициент седиментационной концентрации, Кс	Элементы	Средняя концентрация, 1·10 <sup>-4</sup> %	Годовой захват элементов конкрециями, тыс. т/год	Коэффициент седиментационной концентрации, Кс
Mn	242 000	1 500	2,2·10 <sup>7</sup>	V	540	3,2	1,0·10 <sup>4</sup>
Ni	9 900	60	7,1·10 <sup>5</sup>	Mo	520	3,1	1,8·10 <sup>3</sup>
Ti	6 700	40	2,3·10 <sup>5</sup>	Zn	470	2,8	3,4·10 <sup>3</sup>
Cu	5 300	32	2,1·10 <sup>5</sup>	B	290	1,7	2,3
Co	3 500	21	4,1·10 <sup>6</sup>	Y	160	0,96	4,3·10 <sup>5</sup>
Ba	1 800	11	3,2·10 <sup>3</sup>	Sc	100	0,60	3,6·10 <sup>6</sup>
Pb	900	5,4	1,0·10 <sup>6</sup>	Cr	10	0,06	1,2·10 <sup>4</sup>
Sr	810	4,9	3,5	Ga	10	0,06	1,6·10 <sup>3</sup>
Zr	630	3,8	9·10 <sup>5</sup>				

на основании анализа 54 образцов. Как следует из этих данных, многие рассеянные металлы концентрируются в конкрециях в сотни тысяч раз больше (никель, медь, титан, иттрий, цирконий), а кобальт, свинец и скандий — в миллионы раз больше, чем их содержание в сумме солей морской воды. Концентрирование труднорастворимых элементов (титана, циркония, иттрия, скандия) служит косвенным подтверждением их нахождения в растворенном состоянии в океанической воде.

Скопления конкреций распространены очень широко. В некоторых районах они покрывают 50% дна и их масса достигает 40 кг на 1 кв. м. По подсчетам Дж. Л. Мери, на поверхности дна Тихого океана находится примерно 10<sup>12</sup> т конкреций, причем на протяжении года их образуется около 6 млн. т. Исходя из этой цифры,

нами рассчитана величина годового захвата рассеянных металлов растущими конкрециями. Несмотря на ориентировочность полученных данных, очевидно, что аккумуляция металлов весьма внушительна. В процессе образования конкреций только в Тихом океане ежегодно из морской воды извлекаются десятки тысяч тонн никеля, кобальта, меди, титана, бария, тысячи тонн свинца, молибдена, ванадия, цинка. Для глобальной оценки эти цифры должны быть увеличены по крайней мере вдвое.

Концентрация рассеянных элементов в донных отложениях океана, приведенная в табл. 20, отвечает нормальным условиям осадконакопления. Но в океане, так же как и на суше, возможны геохимические аномалии. Их возникновение связано с проявлением эндогенных процессов. При океанологических исследованиях были обнаружены действующие подводные вулканы и выходы гидротермальных вод, обогащенных металлами. Естественно, что вокруг таких источников формируются участки аномально высоких концентраций.

В последнее время ученые пристально изучают формирование металлоносных илов Красного моря, особенно богатых металлами.

Более обширные площади занимают так называемые металлоносные осадки. В них концентрация рассеянных элементов выше, чем в обычных донных осадках океана, хотя значительно ниже, чем в железомарганцевых конкрециях. Известный советский литолог А. П. Лисицин, исходя из представлений глобальной тектоники плит, связывает образование металлоносных осадков с формированием океанической коры из базальтовой лавы в срединных хребтах океана. При взаимодействии горячей лавы с водой происходит частичное растворение железа и ряда других элементов (марганца, меди, никеля). В дальнейшем эти металлы соосаждаются с гелями гидрооксидов железа или сорбируются другими взвешенными дисперсными частицами. Металлоносные осадки образуют линзы, пласты, а иногда протяженные пояса длиной в тысячи километров. Согласно подсчетам А. П. Лисицина, только в пределах Тихого океана их суммарная площадь составляет 10 млн. кв. км.

Влияние эндогенных процессов может не только прямо сказываться в виде привноса металлов, но также

и способствовать усилению поглощения рассеянных элементов из воды, в результате чего возрастает их концентрация в донных отложениях. Примером может служить область повышенной концентрации скандия в юго-восточной части Тихого океана. Как показали исследования Е. Г. Гурвича (1978), образование повышенной концентрации скандия в илах связано с соосаждением этого элемента гидроксидами железа, поступившими из тектонически активной зоны (рис. 16).

В итоге действия многих факторов распределение рассеянных элементов в донных осадках Мирового океана изменяется не менее сильно, чем в покрове рыхлых переотложенных продуктов выветривания на поверхности суши.

Значительные массы рассеянных элементов в океане связываются дисперсным органическим веществом. Его основным источником служат отмирающие планктонные организмы. Процесс разрушения их остатков наиболее активен до глубины 500—1000 м. Поэтому в осадках шельфовых и неглубоких приконтинентальных морей скапливаются огромные массы дисперсного органического вещества морских организмов, к которым добавляются органические взвеси, вынесенные речным стоком с суши.

Основная часть органического вещества океана находится в растворенном состоянии и лишь 3—5% — в виде взвеси (Виноградов, 1967). Хотя концентрация этих взвесей в воде невелика, их общая масса во всем объеме океана весьма значительна — 120—200 млрд. т. Ежегодное накопление высокодисперсного органического детрита в осадках Мирового океана, по В. А. Успенскому, превышает  $0,5 \cdot 10^9$  т.

Дисперсное органическое вещество сорбирует и увлекает в осадки определенный комплекс рассеянных элементов. Об их содержании с известной условностью можно судить по микроэлементарному составу крупных аккумуляций органического вещества — залежей каменного угля и нефти. Концентрация элементов в этих объектах обычно приводится по отношению к золе; не менее важны данные по отношению к исходному, неозоленному материалу.

Как видно из данных табл. 23, микроэлементарный состав каменных углей и нефти принципиально различается. В нефти иное соотношение и значительно более

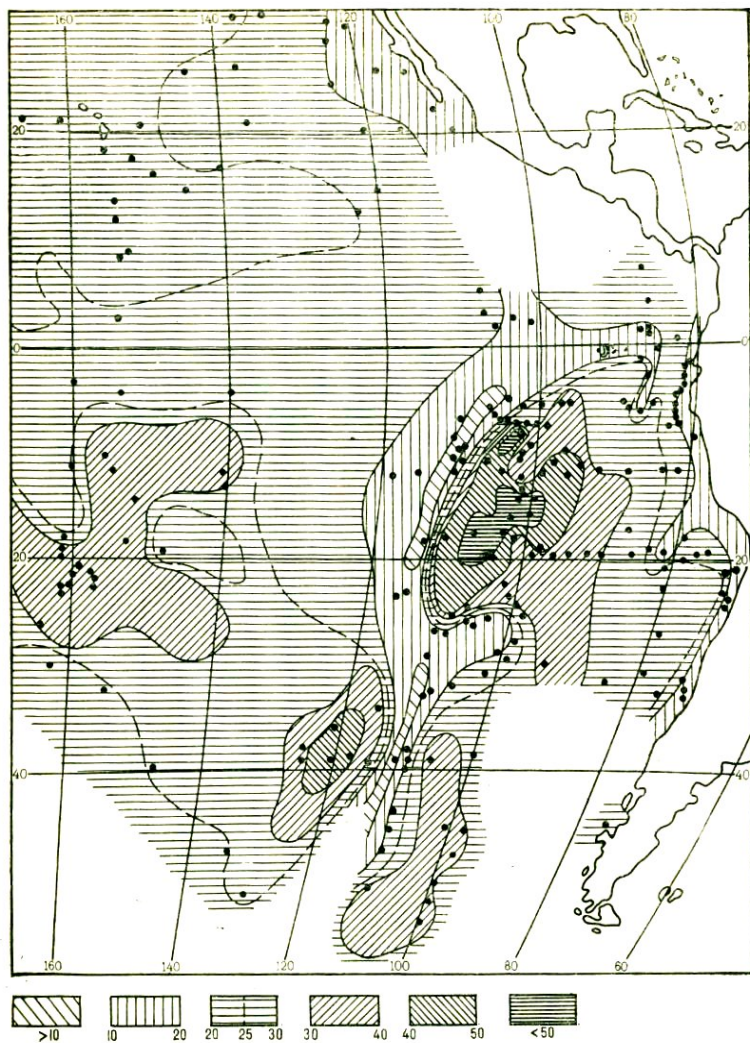


Рис. 16. Распределение скандия в поверхностном слое данных осадков юго-восточной части Тихого океана, в  $1 \cdot 10^{-4}\%$  на бескарбонатное вещество (Е. Г. Гурвич и др., 1977):  
 1 — меньше 10; 2 — 10–20; 3 — 20–30; 4 — 30–40; 5 — 40–50; 6 — более 50; 7 — 25

Средняя концентрация рассеянных элементов  
в каменном угле и нефти,  $1 \cdot 10^{-4}\%$ 

Элементы	В сухом веществе каменных углей (В. Р. Клер, 1979)		В золе каменных углей (Ф. Я. Сайры- кин, 1975)		В золе нефтей (К. Краускопф, 1958)		Элементы	В сухом веществе каменных углей (В. Р. Клер, 1979)		В золе каменных углей (Ф. Я. Сайры- кин, 1975)		В золе нефтей (К. Краускопф, 1958)	
Ti	1 600	9 200	—	—	Co	2	63	100—500					
Mn	155	—	—	—	Mo	2	21	50—1500					
Zr	70	480	50—500	—	Be	2,5	37	2?					
Zn	50	319	100—2 500	—	Sc	1,8	—	4?					
Cr	18	—	200—3 000	—	Ag	1,5	—	5?					
V	17 (10—200)	—	500—25 000	—	Nb	1,5	—	—					
Cu	11	—	200—8 000	—	W	1,5	1,5	—					
Pb	10	93	50—2 000	—	Sn	1,2	15	20—500					
La	8	27	—	—	Hg	0,2	—	—					
Ni	5	214	1 000—45 000	—	As	—	—	1500?					
Ga	4,5 (0,6—18)	64	3—30	—	Ba	—	—	500—1 000					
Y	4	59	—	—	Sr	—	—	500—1 000					
Ge	3	—	—	—									

высокая концентрация многих рассеянных элементов. Согласно С. М. Катченкову (1959), коэффициенты концентрации, равные отношению величины средней концентрации элементов в золе нефти к их кларкам для литосферы, составляют около 100 для ванадия и никеля; для свинца, серебра, меди, кобальта, цинка и некоторых других металлов — от 1 до 10. Этот коэффициент для бария, хрома, марганца и особенно циркония и титана значительно меньше 1.

Высокое содержание титана, марганца и циркония в каменных углях обусловлено минеральными примесями. Среди рассеянных металлов наибольшая концентрация характерна для цинка, хрома, ванадия, меди и свинца. Важно отметить, что в органическом веществе активно накапливаются многие токсичные элементы (мышьяк, ртуть, свинец и др.), которые беспрестанно удаляются из океанической воды. Следовательно, дисперсное органическое вещество, как и минеральные взвеси, выполняет роль глобального сорбента, регули-

рующего содержание рассеянных элементов и предохраняющего среду Мирового океана от опасных уровней их концентрации. Количество рассеянных элементов, связанное в дисперсном органическом веществе, весьма значительно, тем более что масса этого вещества в осадочных породах в сотни раз превышает суммарное количество всех залежей каменных углей, углистых сланцев и нефти. Общее количество органического вещества в осадочных породах в соответствии с данными Д. Ханта (1972), Н. Б. Вассоевича (1973), А. Б. Рогова (1976) составляет  $15-20 \cdot 10^{15}$  т. Массы рассеянных элементов, аккумулярованные в органическом веществе осадочной толщи Земли, измеряются многими миллиардами тонн.

Изложенный материал показывает, что динамическое постоянство микроэлементарного состава Мирового океана поддерживается многообразными путями его массообмена с сушей. Этот процесс осуществляется на фоне глобального круговорота воды. Только благодаря ему возможна непрерывающаяся миграция и дифференциация вещества на поверхности Земли. Движение рассеянных элементов в одной половине цикла суша — океан достаточно ясно. Каково участие рассеянных элементов в другой его половине — от океана к суше? Ответ на этот вопрос можно получить только после рассмотрения геохимии атмосферы.

### **Новые представления о геохимии тропосферы**

Известно, что атмосфера нашей планеты состоит из азота (75,5% по массе), кислорода (23,01%) и аргона (1,28%). Кроме того, в ней находится сильно варьирующее количество паров воды, оксид углерода (0,04%), незначительная примесь неона, гелия, криптона, ксенона, метана, озона, оксидов азота и др. Исследованию этих газов-примесей было уделено большое внимание, полученные результаты весьма ценны. Распределение радиоактивных газов (радона, торона) было использовано для разработки специальных методов обнаружения залежей урана и тория, а закономерности соотношения углеводородов в почвенном воздухе — для поисков месторождений нефти. Таким образом, при изучении состава атмосферы главное внимание ученых было обращено на газы — как главные, так и примеси. Но в га-

зовой оболочке содержатся также распыленные частицы твердых и жидких веществ. Хотя познание их геохимии началось совсем недавно, уже ясно, что они играют в атмосфере не менее важную роль, чем дисперсные взвеси твердого вещества в Мировом океане. Особое значение аэрозвеси имеют для рассеянных элементов.

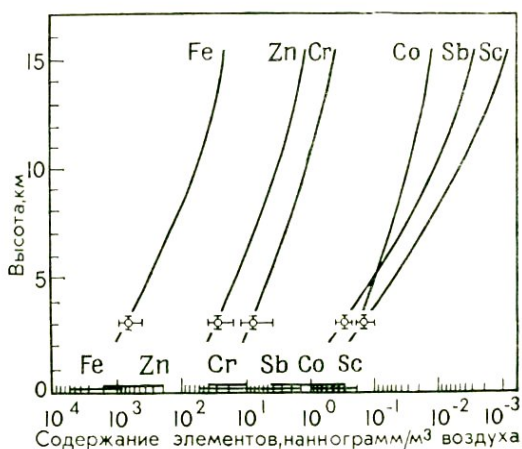


Рис. 17. Распределение рассеянных металлов в тропосфере (L. Rancitelli, R. Perkins, 1970)

В 60—70-х годах нашего века было обнаружено, что в тропосфере присутствуют значительные массы рассеянных элементов. Их концентрация ничтожна и измеряется в  $\text{нг}^1$  в  $\text{м}^3$  воздуха. Наибольшая концентрация элементов приурочена к самому нижнему слою тропосферы — вблизи поверхности суши или воды. Для выяснения закономерностей распределения рассеянных элементов в США и СССР было проведено зондирование тропосферы. Исследование проб воздуха, отобранных на разной высоте — от 50 м до 15 м, показало, что основная масса рассеянных элементов сосредоточена в километровом слое воздуха над поверхностью Земли. По направлению вверх концентрация быстро убывает на один-два математических порядка (рис. 17).

<sup>1</sup> Наннограмм — одна миллиардная часть грамма,  $\text{нг} = 1 \cdot 10^{-9}$  г.

Содержание и распределение элементов над континентами и океанами неодинаково. Несмотря на большие колебания аналитических данных, можно заключить, что концентрация в приземном слое над континентами значительно выше, чем над океанами. На современном уровне наших знаний можно считать, что в приземном слое воздуха над областями, свободными от воздействия промышленных предприятий, имеют место следующие порядки концентраций (в  $\text{нг}/\text{м}^3$ ):

$$n \cdot 10: \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{V} > \text{Ni} > \text{As}$$

$$n: \text{Cd} > \text{Se} > \text{Co}; \text{Hg} - 1 - 2; \text{Sb} - \text{около } 1; \text{Sc} - 0,1 - 1,0$$

Следовательно, в столбе воздуха высотой в 1 км над площадью суши в  $1 \text{ км}^2$  содержание какого-либо из указанных металлов будет равно: от 1 до  $n \cdot 10 \cdot 10^{-9} \text{ г}/\text{м}^3 \times 10^9 \text{ м}^3 =$  от 1 до  $n \cdot 10$  г. Единицы и десятки грамм — величина небольшая, но суммарная площадь всей суши составляет 150 млн.  $\text{км}^2$ . В итоге тысячи тонн металлов и мышьяка, сотни тонн селена, ртути, сурьмы находятся в воздухе над континентами. Подчеркнем, что наши расчеты относятся к чисто природному явлению независимо от производственной деятельности людей.

Над поверхностью океана концентрация большей части рассеянных элементов примерно в 10 раз меньше, чем над сушей. Так как суммарная поверхность Мирового океана в 2 раза больше суши, то в воздухе над океаном также содержатся многие сотни тонн рассеянных элементов.

Носителем основной массы рассеянных элементов в атмосфере служат аэрозоли — твердые частицы, взвешенные в воздухе и являющиеся ядрами конденсации паров воды. Среди ядер конденсации выделяют крупные, радиус которых превышает 1 мкм (так называемые гигантские ядра), большие с радиусом 0,1—1 мкм и более мелкие (ядра Айткена). Последние, несмотря на их большое количество, составляют всего 10—20% общей массы аэрозолей. Частицы континентального происхождения относительно крупные, их средний размер около 2—3 мкм. Над океанами преобладают более мелкие частицы — величиной около 0,25 мкм (Лисицин, 1978).

Концентрация аэрозольных частиц над континентами обычно измеряется десятками  $\text{мкг}$  в  $1 \text{ м}^3$  воздуха,

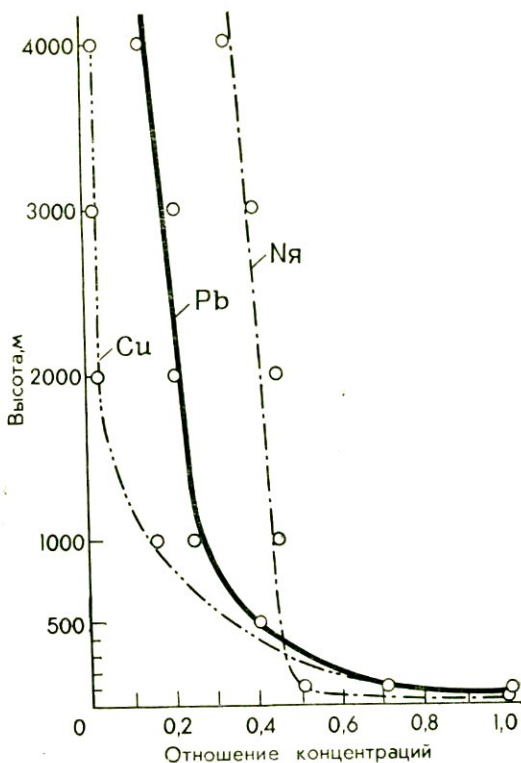


Рис. 18. Распределение в тропосфере рассеянных элементов и ядер конденсации (Т. Н. Жигаловская и др., 1970)

Отношение концентрации на данной высоте к концентрации на 50 м от земной поверхности: Ня — ядра конденсации

над океанами — на один-два математических порядка меньше. Согласно Х. Юнге (1965), содержание ядер конденсации в тропосфере быстро уменьшается до высоты 5 км, далее, до 12 км, остается более или менее постоянным и от 12 до 16 км вновь сильно убывает. Е. С. Селезнева (1966) отмечает, что концентрация ядер на высоте 2 км уменьшается в 10 раз по сравнению с высотой 250 м. Сопоставление распределения ядер конденсации и рассеянных элементов хорошо иллюстрирует их тесную связь (рис. 18). Поэтому для понимания закономерностей миграции рассеянных элементов в ат-

мосфере очень ценны результаты изучения динамики аэрозолей.

Дисперсные частицы, находящиеся в тропосфере, могут быть удалены из нее либо в результате осаждения под действием силы тяжести, либо путем вымывания атмосферными осадками. На основании изучения изотопов  $\text{Pb}^{210}$ ,  $\text{Bi}^{210}$ ,  $\text{Po}^{210}$  в атмосфере американские ученые установили, что среднее время нахождения пыли в районе Денвера (США) равно 4 суткам, а самые мелкие частицы, вымываемые дождем, находятся в атмосфере около 7 суток. Имеющиеся данные позволяют заключить, что над континентами длительность нахождения частиц в воздухе (время жизни аэрозолей) колеблется от 1 до 30—40 суток, наиболее обычна длительность около 5 суток (Абрамовский и др., 1976; Francis, 1970).

Крупные частицы аэрозолей выпадают очень быстро и поблизости от того места, где они вошли в тропосферу. Частицы величиной 3—5 мкм и мельче попадают под действие циркуляции воздуха в тропосфере. В тропическом поясе они перемещаются под влиянием постоянной пассатной и сезонной муссонной циркуляции воздуха с направлением переноса с востока на запад. В северном и южном умеренных поясах атмосферные процессы непостоянны и обусловлены циклонической и антициклонической деятельностью, хотя общее направление переноса выдерживается с запада на восток. В верхней части тропосферы (выше 7 км) действуют струйные течения, переносящие аэрозоли с запада на восток в субширотном направлении. По мнению А. П. Лисицына, эти течения в аридных зонах обеспечивают главный поток аэрозолей. Протяженность этого переноса намного больше, чем в нижней части тропосферы, он достигает 5—7 тыс. км и больше.

Хотя миграция основных масс аэрозолей происходит в тропосфере, очень небольшая их часть поступает в стратосферу, где задерживается на время от 4 до 14 лет. Эти частицы имеют величину 0,2—2 мкм. Их перенос осуществляется преимущественно с востока на запад очень быстрыми струйными течениями. В стратосфере отсутствуют пары воды. Предполагается, что удаление аэрозолей связано с образованием хлопьев сульфатов, оседающих на частицах («сульфатное вымывание»). Основное выпадение происходит в аридных и

полярных зонах. Масса осаждающихся стратосферных аэрозолей в северном полушарии оценивается величиной от 2 до 32 мг/см<sup>2</sup>/100 лет (Лисицын, 1978). По-видимому, эквивалентное количество взвесей поступает в стратосферу.

Очевидно, что состав аэрозолей континентального и океанического происхождения неодинаков. На первый взгляд частицы континентальных аэрозолей должны иметь состав, близкий к земной коре. Однако это предположение требует существенной корректировки. На большей части суши в контакте с атмосферой находятся не свежие горные породы, а рыхлые покровные отложения и образованная на них почва. Напомним, что в ее верхней части относительная концентрация многих рассеянных металлов увеличена. Особенно велико их содержание в гумусовом горизонте. Отметим, что в аэрозолях обнаружены органические соединения, с которыми связаны металлы (Миклишанский и др., 1977). Поступающие в атмосферу дисперсные почвенные частицы относительно обогащены рассеянными элементами, особенно металлами, которые присутствуют в разных формах (металлоорганические соединения, простые минеральные соли, сорбированные ионы, примеси в минералах и пр.). Известно, что концентрация многих элементов в высокодисперсных частицах в несколько раз больше, чем в других компонентах почвы.

Для оценки аккумуляции рассеянных элементов в аэрозолях мы используем коэффициент аэрозольной концентрации:  $K_a = \frac{A}{K}$ , где  $K_a$  — коэффициент;  $A$  — содержание

элемента в твердой фазе аэрозоля;  $K$  — кларк элемента в гранитном слое континентальной земной коры. Расчет производится на твердое, прокаленное при 400 °С вещество аэрозолей (Добровольский, 1980).

Из табл. 24 следует, что при формировании аэрозолей концентрация одних элементов в твердых частицах возрастает на 1—2 математических порядка по сравнению с гранитным слоем литосферы, а концентрация других уменьшается.

Поступая в тропосферу и являясь ядрами конденсации, эти частицы подвергаются неоднократному (в среднем десятикратному) воздействию конденсирующейся воды и растворенных в ней хлор- и сульфат-ионов. При

Коэффициент концентрации некоторых рассеянных элементов в континентальных аэрозолях (Добровольский, 1980)

Металлы	Значение Ka	Интенсивность обогащения
Кадмий . . . . .	$>100$	очень сильная
Свинец, олово . . . . .	50—100	сильная
Цинк, медь, никель, хром . . . . .	10—50	средняя
Ванадий . . . . .	1—10	умеренная
Титан . . . . .	$<1$	отрицательная

этом значительная часть рассеянных элементов аккумулируется на поверхности в состоянии сорбированном или способном к растворению.

Каждый литр атмосферной воды при падении капель средней величины на протяжении 1 км омывает около 300 м<sup>3</sup> воздуха, а при очень мелких каплях — значительно больший объем. При этом часть элементов, находящихся в аэрозолях, растворяется. Соотношение растворимых и нерастворимых форм рассеянных элементов в тропосфере очень изменчиво и, по-видимому, зависит от многих факторов. Изучение этого соотношения привело исследователей к выводу о том, что в атмосферных осадках над континентами примерно 50% всей массы микроэлементов находится в водорастворимом состоянии, а 50% — в нерастворимых формах (Миклишанский и др., 1978). Этот вывод подтверждают наблюдения за выпадением рассеянных элементов из атмосферы на поверхности суши. Не менее 50% металлов поступает с атмосферными осадками в водорастворимой форме (Жигаловская и др., 1974). Конечно, поведение каждого элемента индивидуализировано: медь преимущественно поступает в водорастворимой форме (80% от всей массы), а для свинца более типичны нерастворимые формы (62% и более).

Важную задачу представляет выяснение статистических закономерностей распределения концентраций в атмосферных осадках и установление их модальных (наиболее часто повторяющихся) значений. Ограниченное количество опубликованных данных пока затрудня-

ет решение этой задачи. Отметим лишь, что в осадках на Европейской части СССР распределение концентраций одних микроэлементов близко к логнормальному, других — к нормальному (рис. 19).

Совершенно иные процессы развиваются на границе океана и тропосферы, способствующие формированию обогащенных солями океанических аэрозолей. Переход солей из морской воды в атмосферу широко известен, однако его механизм окончательно не выяснен. Долгое

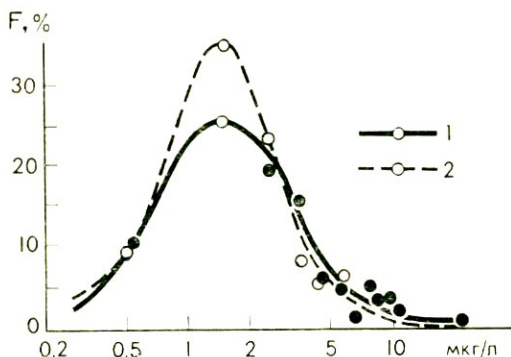


Рис. 19. Повторяемость концентраций меди в атмосферных осадках Европейской части СССР (Т. Н. Жигаловская и др., 1974):  
1 — центральные районы; 2 — северо-западные

время ученые считали, что главная роль в этом процессе принадлежит сильным волнениям и штормам, во время которых усиленно разбрызгивается вода. В дальнейшем было обнаружено оригинальное явление, возможно, имеющее глобальное значение. За счет растворенных и сорбированных газов в воде океанов образуются микропузырьки, которые, соединяясь, достигают величины около 1 мм. Пузырьки поднимаются со всевозрастающей скоростью к поверхности и, достигая ее, лопаются. При разрыве пузырька в воздух выбрасываются остатки пленки, которые подхватываются даже слабым ветром и увлекаются в более высокие слои тропосферы. Общее количество солей, поступающих в атмосферу в результате разрыва пленки воздушных пузырьков, по расчетам Д. Бланшара и Э. Эриксона (Хорн,

1972), составляет около  $10^{-12}$  г/см<sup>2</sup> в сутки, т. е. со всей поверхности Мирового океана миллиарды и десятки миллиардов тонн в год.

Различный генезис океанических и континентальных аэрозолей отражается на неодинаковом содержании в них рассеянных элементов. Интересно, что различие сказывается не только на растворимых, но также и нерастворимых формах. Имеющиеся данные свидетельствуют, что концентрация рассеянных элементов в твердой фазе аэрозолей над континентами в несколько раз больше, чем над океанами. Еще сильнее, на матема-

Таблица 25

Концентрация металлов в аэрозолях над континентами и океанами

Аэрозоль	Концентрация, $1 \cdot 10^{-4}\%$		
	никеля	хрома	ванадия
Океанический аэрозоль			
Индийский океан . . . .	68	98	106
Атлантический океан . . . .	91	78	80
Континентальный аэрозоль			
Восточная Сибирь . . . .	370	310	100
Средняя Азия . . . . .	190	240	330

Таблица 26

Средняя месячная концентрация металлов в атмосферных осадках над континентами и океанами (по данным Э. П. Маханько)

Осадки	Концентрация, мкг/л		
	никеля	меди	свинца
Океанические осадки			
Атлантический океан, 35—40° с. ш. (дождь) . . . .	0,21	2,6	—
Побережье Антарктиды (снег) . . . . .	0,30	0,9	—
Континентальные осадки			
Русская равнина, 50—70° с. ш. . . . .	3,0	4,0	4,4
Северная Америка, 40—50° с. ш. . . . .	4,0	21,0	34,0

тический порядок, различается концентрация элементов в атмосферных осадках континентов и океанов. Соответствующее сопоставление приведено в табл. 25 и 26, где использованы данные Т. Н. Жигаловской и др. (1974), Честера и Стонера (Chester, Stoner, 1974).

Важно отметить, что при выделении солей в атмосферу состав соединений, растворенных в морской воде, определенным образом изменяется. Впервые на это обратили внимание японские геохимики М. Комбаяси и его коллеги в 1962 г. и высказали предположение, что концентрирование элементов в океаническом аэрозоле происходит пропорционально их атомному весу. Как это происходит, не ясно. Можно предполагать селективное (избирательное) сорбирование элементов пленочной водой пузырьков. Таким образом, выделение воздушных пузырьков сопровождается изменением соотношения рассеянных элементов в пользу тяжелых металлов. Кроме того, некоторые элементы поступают в атмосферу в результате испарения. Таковы легко возгоняемые соединения мышьяка, селена, сурьмы, ртути.

Внимание ученых все более привлекает проблема фракционирования рассеянных элементов на поверхности раздела океан — тропосфера. Геохимики Японии, США и СССР, детально изучая состав аэрозолей, обнаружили, что главными носителями многих рассеянных элементов служат частицы величиной 1—3 мкм. С этими частицами часто связано более 90% всего количества находящихся в аэрозолях скандия, иттрия, тория, титана, хрома, марганца, кобальта (Миклишанский и др., 1978). В то же время такие элементы, как ртуть, мышьяк, селен, сурьма, бром, возможно, цинк, кадмий, и некоторые другие равномерно распределяются между крупными и мелкими частицами, менее 0,5 мкм. Значительная часть перечисленных элементов присутствует в виде паров. Главный глобальный источник паров легко возгоняемых элементов — поверхность Мирового океана.

Конечно, процессы фракционирования элементов при образовании океанических аэрозолей и испарении с поверхности океана осуществляются такими ничтожными долями процентов от концентрации элементов в воде, что обнаружить их при анализе отдельных проб воды или воздуха затруднительно. Тем не менее суммарный эффект этих процессов может иметь важное значение в общепланетарном балансе вещества.

## Взаимосвязь рассеянных элементов в глобальных циклах миграции

Мы познакомились с обменом рассеянных элементов в системах: атмосфера — поверхность суши и атмосфера — поверхность океана. Обобщение имеющихся данных показывает, что в процессе обмена вещества между сушей и тропосферой происходит изменение соотношения элементов и относительная аккумуляция некоторых из них с максимумом вблизи границы раздела. Аналогичная картина намечается и для системы океан — тропосфера. Обе системы не существуют изолированно. В одном из предыдущих разделов рассмотрено поступление элементов с суши в Мировой океан. Но имеется и обратный поток вещества — от океана через атмосферу на сушу.

Известно, что на протяжении года с поверхности океана испаряется  $448 \text{ км}^3$  воды, а с атмосферными осадками возвращается  $411 \text{ км}^3$ . Следовательно, около 10% воды, поступившей в атмосферу, переносится на сушу. Можно предположить, что одновременно переносится пропорциональное количество океанических аэрозолей.

Многолетними наблюдениями метеорологов установлено, что значительная часть макроэлементов, вынесенных в растворенном состоянии речными водами, возвращается на континенты с атмосферными осадками. По расчетам Р. Гаррелса и Ф. Маккензи (1974), 35% выносимого реками натрия и 55% хлора принесено на сушу дождями с поверхности океана. Согласно нашим расчетам, эти величины значительно больше — 50 и 63% соответственно. В разных природных зонах и областях Советского Союза соли атмосферного происхождения составляют от 10 до 30% полного годового ионного стока (Зверев, Рубейкин, 1973). Определенное участие в этом процессе принимают рассеянные элементы.

Чтобы понять общепланетарные тенденции перераспределения рассеянных элементов на поверхности Земли, необходимо изучить взаимосвязь синхронно совершающихся процессов обмена вещества между поверхностью суши, океана и атмосферой.

Рассмотрим глобальный цикл миграции стронция. Этот элемент активно выносится с речным стоком в океан, где его основная масса концентрируется в воде. Как

характерный талассофильный элемент, он медленно накапливается в осадках. Период вывода всего количества стронция в осадок — один из самых продолжительных. Он измеряется миллионами лет. Относительно высокая концентрация стронция в воде способствует его заметному вхождению в состав океанических аэрозолей. Его количество в речном стоке составляет около 2,5 млн. т (см. табл. 18). Не менее половины этого количества восполняется за счет поступления на поверхность суши с атмосферными осадками. Средняя планетарная концентрация стронция в атмосферных осадках должна составлять около 15—10 мкг/л. Хорошая растворимость и ограниченная потребность в нем наземной растительности способствуют активной миграции и выносу этого элемента с речным стоком. Таким образом, на поверхности Земли стронций — типичный циклический элемент, значительные массы которого в течение года поступают с континентов в океан и вновь возвращаются через атмосферу на сушу. Его участие в годовом потоке вещества от океана на континенты, выражающееся в процентах атмосферного поступления от общего количества выносимого речным стоком, выше, чем кальция, и близко к хлору и сульфат-иону.

Все рассеянные элементы, присутствующие в океане, участвуют в обмене с атмосферой и, следовательно, в том или ином количестве переносятся на континенты. Главным в атмосферной миграции талассофильных элементов является вхождение их в состав аэрозолей и перенос с воздушными массами, подобно тому, как это рассмотрено для стронция. Массообмен других элементов представляется более сложным.

На основании данных о геохимии природных вод, приведенных во втором разделе этой главы, можно сделать вывод о том, что при поступлении вод суши в океан совершается определенная дифференциация рассеянных элементов. Во-первых, накапливаются талассофильные элементы, концентрация которых в морской воде значительно больше, чем в речной. Во-вторых, происходит сильное изменение соотношения тех микроэлементов, которые в море имеют более низкую концентрацию, чем в реках (см. табл. 19).

Если рассеянные элементы будут переходить в аэрозоли даже в таком соотношении, в каком они находятся в океанической воде, то уже одно это повлечет за

собой относительное обогащение атмосферных осадков некоторыми элементами. Но имеющиеся данные указывают на фракционирование элементов на границе раздела вода — воздух. Известно предположение о том, что при образовании газовых пузырьков в их пленках элементы накапливаются пропорционально атомному весу. Следовательно, в океанических аэрозолях происходит относительное обогащение тяжелыми металлами. В пределах годового цикла атмосферного влагооборота это обогащение ничтожно, но длительное воздействие выпадающих атмосферных осадков, в которых отношение железо : рассеянные металлы сдвинуто в сторону последних, будет способствовать обогащению этими металлами поверхности континентов.

Во втором разделе этой главы также рассмотрены изменение соотношения рассеянных элементов при переходе речных вод в морские и оценка этого изменения с помощью коэффициента обогащения  $K$ . Сугавара. Этот подход можно использовать для анализа изменения соотношения элементов в континентальных и океанических аэрозолях. Для этого необходимы сведения о концентрации элементов в  $\text{нг}$  в  $1 \text{ м}^3$  воздуха. В этом случае коэффициент обогащения рассчитывается как результат деления величины отношения концентраций данного элемента и железа на величину отношения их кларков в земной коре или лучше — в гранитном слое коры континентов. Коэффициент показывает, насколько велико по отношению к железу обогащение аэрозолей данным элементом по сравнению с земной корой и ее гранитным слоем. При сопоставлении состава аэрозолей из различных пунктов обнаружено определенное изменение. Намечается тенденция к возрастанию величины коэффициента обогащения для некоторых тяжелых металлов (меди, никеля, кадмия) при переходе от аэрозолей внутриконтинентальных территорий к прибрежным и далее к океаническим областям (Добровольский, 1980).

В то же время в самом верхнем горизонте почвенного покрова суши происходит аккумуляция рассеянных металлов в результате связывания их в растительных остатках (лесных подстилках), гумусе почв и сорбирования минеральными частицами. Дисперсные частицы почв вовлекаются в атмосферную миграцию в виде ядер конденсации. Глобальная оценка вещества, на протяже-

нии года поступающего с поверхности суши в тропосферу, пока невозможна из-за отсутствия достаточного количества наблюдений, но несомненно, что эти массы измеряются по меньшей мере десятками миллиардов тонн в год. Концентрация тяжелых металлов в континентальной пыли и в почве одинакова, т. е. составляет несколько мг/кг. Следовательно, в процессе обмена вещества между глобальной поверхностью суши и тропосферой в последнюю поступают в составе континентальной пыли десятки тысяч тонн тяжелых металлов. Значительная часть этих масс очень быстро оседает с крупными частицами, и над континентами в тропосфере постоянно находится менее 1% этого количества, как уже указывалось выше.

В частицах аэрозолей в процессе многократно повторяющейся конденсации водяных паров происходит переход рассеянных металлов в растворимое состояние. Они вымываются атмосферными осадками и поступают на поверхность суши. Здесь они дифференцированно поглощаются растительностью и вовлекаются в биологический круговорот в соответствии с физиологическим значением каждого микроэлемента, сорбируются почвой, а частично с поверхностным стоком сбрасываются в Мировой океан и бессточные бассейны.

Поведение разных элементов неодинаково. Одни, характеризующиеся высоким коэффициентом биологического поглощения, захватываются наземной растительностью, другие в значительной мере сорбируются почвой, третьи преимущественно вовлекаются в водную миграцию и удаляются с речным стоком. Миграция некоторых элементов на поверхности Земли может быть связана преимущественно с атмосферой.

Образование аэрозолей — не единственный путь поступления рассеянных элементов из океана на континенты. Один из главных циклических макроэлементов — хлор. Крупные массы ионов хлора (220—280 млн. т, по подсчетам разных авторов) ежегодно переносятся с океаническими воздушными массами на континенты. Наряду с хлором с океаническими воздушными массами мигрируют крупные массы фтора, брома и особенно йода. Последний переходит в атмосферу не только в составе пленок воздушных пузырьков, но главным образом и благодаря испарению. По подсчетам японских геохимиков И. Мияке и С. Тсуногаи (1963), в резуль-

тате испарения с поверхности океана на протяжении года переходит в тропосферу 500 тыс. т йода.

Испарение йода из морской воды — твердо установленный факт. Но можно предполагать, что этот процесс играет важную роль и для других элементов в обмене вещества между поверхностью моря и атмосферой. В связи с этим большой интерес представляет обнаружение некоторых рассеянных элементов (ртути, мышьяка, селена, сурьмы, брома) в парообразном состоянии в тропосфере. Рассмотрим их динамику на примере ртути.

На основании проведенных с самолетов зондирований установлено, что на высоте 3 км концентрация паров ртути очень мала. На высоте 50 м от земной поверхности концентрация обычно равна  $(0,4—1,0) \cdot 10^{-9}$  г/м<sup>3</sup> (Абрамовский и др., 1976). Пары ртути выводятся из тропосферы в результате сорбции их частицами аэрозолей, которые осаждаются, как ранее упоминалось, со средней скоростью 5 суток. Согласно Г. П. Абрамовскому, равновесие между парами и сорбированными формами достигается также за 5 суток. Следовательно, время жизни ртути в системе поверхность суши — тропосфера около 10 суток.

Принимая содержание сорбированной частицами аэрозолей ртути равным концентрации паров, т. е.  $(0,4—1) \cdot 10^{-9}$  г/м<sup>3</sup>, можно ориентировочно считать, что в столбе воздуха высотой 1 км на площади в 1 км<sup>2</sup> общее количество металла равно  $2 (0,4—1,0) \cdot 10^{-9}$  г/м<sup>3</sup>  $\times 10^9$  м<sup>3</sup> = от 0,8 до 2 г. Следовательно, над всей поверхностью континентов в тропосфере содержится  $(0,8—2) \text{ г} \cdot 150 \times 10^6 \text{ км}^2$  = от 120 до 300 т. Так как концентрация ртути над океаном почти на порядок меньше, то в столбе воздуха высотой в 1 км над площадью 1 км<sup>2</sup> океана будет в 10 раз меньше металла, а над всей акваторией — от 36 до 72 т. Всего в атмосфере Земли содержится, по-видимому, около 300—350 т ртути.

Если действительно «срок жизни» ртути в тропосфере составляет 10 дней, как считают упомянутые выше авторы, то все количество ртути над континентами выпадает на протяжении этого времени. Между тем глобальный сток этого металла с речными водами составляет около 2,6 тыс. т в год, т. е. около 7,2 т/сутки. Следовательно, в водную миграцию вовлекается весьма незначительная часть ртути, всего 3—6%. Основная масса

металла испаряется и вновь поступает в тропосферу. Тем не менее постоянное испарение ртути с поверхности океана поддерживает ее миграционный цикл: поверхность суши — атмосфера. Кроме того, в общую миграцию включается ртуть, поступающая из недр, около 1 тыс. т в год (Беус и др., 1976), а также немногим

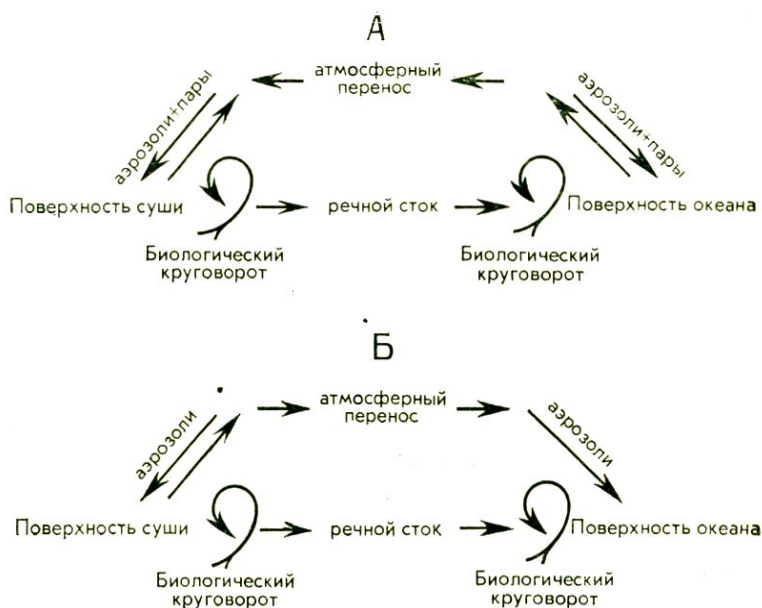


Рис. 20. Схема глобальной миграции рассеянных элементов: А — водно-растворимых и газовых форм; Б — форм, связанных с дисперсными взвесями минеральных частиц

большая величина техногенных выбросов в атмосферу. По-видимому, близкую величину имеют массы сорбированного металла, выводимые из океана в осадок дисперсными взвесями.

Материал этой главы дает представление об общепланетарных геохимических потоках рассеянных элементов на поверхности нашей планеты. Эти потоки представляют собой отдельные ветви глобальных процессов обмена вещества: между континентами и Мировым океаном, между поверхностью суши и атмосферой, между океаном и атмосферой. Каждый из этих процессов цик-

личен, но все циклы не замкнуты, хотя и связаны между собой. Эта связь обеспечивает замечательную саморегулируемость каждой отдельной глобальной системы: атмосферы, Мирового океана, поверхности континентов. Совершенно особое положение занимает живое вещество, которое возникло в системе общепланетарных циклов обмена, применилось к ним, затем усовершенствовалось и выработало новые, более специализированные циклы, превратив всю поверхность Земли в зону жизни. Живое вещество суши и океана играет роль регулятора и перераспределителя масс рассеянных элементов, в разных формах участвующих в глобальном обмене вещества на поверхности Земли (рис. 20).

Глобальные геохимические закономерности рассеянных элементов на поверхности планеты складываются из суммы их реакций во множестве конкретных участков. Особый интерес и практическое значение имеет выяснение закономерностей поведения и распределения микроэлементов в среде обитания человечества — в ландшафтах суши. Здесь судьба разных рассеянных элементов в значительной мере определяется физико-географическими и ландшафтно-геохимическими условиями конкретных территорий. Изложению этого материала посвящены следующие главы.

## **РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЛЕСНЫХ ЛАНДШАФТАХ УМЕРЕННОГО ХОЛОДНОГО КЛИМАТА**

---

Группа лесных ландшафтов бореального и суббореального климата — одна из наиболее распространенных на Земле. Согласно Б. Г. Розанову (1977), их суммарная площадь составляет 16 782 тыс. км<sup>2</sup>, или 11,26% площади всей суши. Если учесть также площадь тундр (3 756 тыс. км<sup>2</sup>), то можно заключить, что гумидные ландшафты холодного и умеренного климата занимают 13,5% суши. Несмотря на столь обширную территорию, для них характерны некоторые общие черты. В растительности доминируют лесные биоценозы, среди почвенных микроорганизмов ведущую роль играют те, которые продуцируют кислые метаболиты. Атмосферные осадки, как правило, превышают величину годового испарения. Все это способствует формированию разных типов кислых почв. Большая часть площади этих ландшафтов покрыта рыхлыми отложениями, образование которых связано с ледниковыми и мерзлотными процессами в плейстоцене.

### **Рассеянные элементы в почвообразующих породах лесной зоны**

Наиболее распространенные рыхлые отложения северной части Европы и Северной Америки имеют ледниковое происхождение. Подробное изучение типов этих отложений показало, что все они состоят из трех групп механических частиц. Первую группу образуют крупные обломки пород области питания ледников, вторую — песчано-алевритовые частицы размером от 0,005—0,01 мм до 1—2 мм, третью — высокодисперсные минералы, основная масса которых имеет величину менее 1 мкм. В разных типах отложений соотношение этих групп меняется. Среди водно-ледниковых отложений наиболее распространены пески, обычно валунные. Для озерно-ледниковых отложений характерна обогащен-

ность высокодисперсными минералами. В моренных отложениях присутствуют все три группы механических частиц. Древние морены материковых оледенений более богаты высокодисперсными минералами. В значительно меньшем количестве они содержатся в молодых моренных отложениях центров оледенений.

Ледниковые отложения — это не смесь механически измельченных обломков коренных пород области сноса, а продукт их гипергенного преобразования. Только грубые обломки (валуны) имеют состав исходных пород. Мелкообломочная (песчано-алевритовая) часть отложений отличается от исходных пород уменьшением малоустойчивых к выветриванию минералов и возрастанием кварца. Вместе с тем в составе отложений появляются гипергенные силикаты, представленные преимущественно гидрослюдами и смешанослойными минералами.

Процесс перегруппировки рассеянных элементов при формировании ледниковых отложений изучен автором в одном из центров оледенения Европы — на Кольском полуострове. Во время последнего оледенения этого района крупные горные массивы (Хибины и Ловозерские Тундры, система Монче-, Чуна- и Волчьих Тундр) оставались свободными от ледяного покрова и выступали над ним в виде изолированных нунатаков.

Ледниковая экзарация не затронула платообразной поверхности этих массивов, и здесь длительное время развивалось выветривание коренных пород в условиях арктической пустыни и тундры. В итоге на плитчатой, разбитой трещинами поверхности кристаллических пород накопилась щебенчато-дресвяная масса, пересыпанная мелкоземом. Криотурбационные процессы обусловили неравномерное распределение частиц разной крупности.

Глыбы и щебень представлены местными породами. Среди песчано-алевритовых частиц много относительно устойчивых минералов, но почти нет неустойчивых, входящих в состав местных пород. Эти минералы разрушились в процессе нивально-тундрового выветривания. Аналогичную картину обнаружили в приполярных районах Северной Америки американские исследователи Д. Хилл и И. Тедроу.

Покровные образования — это не классический элювий наподобие мощной древней коры выветривания, а скорее остаточо-элювиальный материал, перемещенный

в процессе формирования на десятки — сотни метров. Эти образования прекрасно сохраняют геохимические особенности исходных пород. Нефелиновые сyenиты Ловозерского массива обогащены титаном, марганцем, цирконием, стронцием, барием, ниобием, а габброиды Мончетундры — никелем, кобальтом, медью, хромом. Как показано в табл. 27, именно эти элементы концентри-

Таблица 27

Средняя концентрация рассеянных элементов  
в покровных образованиях нагорных плато  
Кольского полуострова,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Элементы	Хибинский массив	Ловозерский массив	Массив Мончетундры	Элементы	Хибинский массив	Ловозерский массив	Массив Мончетундры
Ti	2 000	3 000	1 400	Pb	20	100	40
Mn	1 400	3 000	1 000	Zr	80	380	90
V	100	100	160	Ga	90	100	100
Cr	30	—	90	Y	10	80	7
Ni	18	10	100	Nb	75	380	—
Co	18	10	30	Ba	300	1 000	100
Cu	60	30	100	Sr	700	1 400	160
Zn	60	100	50				

руются в покровных образованиях названных нагорных плато (Добровольский, 1963).

Аналогичные образования, расположенные на основной поверхности полуострова и склонах возвышенностей, были захвачены ледником и переотложены. В процессе формирования ледниковых отложений происходило усреднение состава захваченного материала. Как отмечено выше, неустойчивые минералы (нефелин, оливин) были разрушены, а содержание устойчивых, в первую очередь кварца, возросло. Так как гранитоиды и кварцосодержащие метаморфические породы слагают около 80% площади Кольского полуострова, то вполне естественно, что в покровной морене преобладает кварц и в силу этого концентрация многих рассеянных элементов невелика.

Обладающие усредненным составом, обогащенные мелкообломочным кварцем ледниковые отложения пере-

крывают разнообразные породы кристаллического фундамента и затушевывают их геохимические особенности. Накопления аллохтонного (дальнепринесенного) обломочного материала прочно скрывают выходы рудных тел и малоблагоприятны для образования вторичных ореолов рассеяния. Даже сульфидные руды — активные источники рассеивающихся металлов могут быть полностью экранированы ледниковыми отложениями легкого гранулометрического состава мощностью в 2—3 м.

В то же время на вершинах и склонах выступов кристаллического фундамента, где интенсивность аккумулятивной деятельности ледника снижалась, мощность морены сильно уменьшается, а в ее составе в заметных количествах присутствуют обломки местных пород и минералов. В таких отложениях характерные черты состава коренных пород отражены достаточно отчетливо и могут формироваться хорошие вторичные ореолы рассеяния. Обломки рудного вещества часто образуют веерообразные шлейфы, вытянутые от выходов рудных тел в направлении движения ледника до 1—2 км и больше.

Как было впервые показано автором (Добровольский, 1966), в процессе переноса захваченного ледником материала и формирования разных типов ледниковых отложений происходила определенная дифференциация минералов-носителей, а следовательно, и рассеянных элементов. В частности, распределение титана по основным компонентам ледниковых отложений Карелии характеризуется следующими величинами (в  $1 \cdot 10^{-4}\%$ ): легкая фракция — 1700, обломочный кварц — 40, тяжелая фракция — 6000, частицы меньше 1 мкм — 2100. Так как содержание тяжелой фракции обычно невелико, то общий уровень концентрации титана зависит от содержания высокодисперсных частиц и от соотношения кварца с обломочными силикатами в легкой фракции. В силу этих причин в ледниковых отложениях суглинистого состава концентрация многих элементов выше, чем в песчаных.

Коллектив белорусских геохимиков (С. Д. Астапова, С. Г. Дромашко, В. А. Кузнецов, С. Л. Шиманович и др.) глубоко и разносторонне изучил состав главных типов ледниковых отложений северной Белоруссии. Нами использованы и обобщены в табл. 28 некоторые

**Концентрация рассеянных металлов  
в главных типах ледниковых отложений  
северной Белоруссии,  $1 \cdot 10^{-4}\%$**

Элементы	Отложения			
	моренные (884)	озерно-ледниковые (594)	флювиогляциальные (376)	гляциоаллювиальные (47)
Ti	1 811,0	2 240,0	328,5	240,0
Mn	247,0	204,0	145,6	99,0
V	29,4	36,3	12,4	9,0
Cr	34,2	39,0	21,0	1,7
Cu	14,2	12,0	27,6	30,0
Ni	4,7	8,0	16,0	3,0
Co	2,1	2,1	1,5	2,0

Примечание. Цифры в скобках — количество проанализированных образцов.

данные из их труда (Вещественный состав и микроэлементы..., 1978). Хорошо видно, что концентрация рассеянных элементов понижается одновременно с уменьшением содержания глинистых компонентов от озерно-ледниковых и моренных отложений к флювиогляциальным и древнеаллювиальным.

Подчеркнем, что отмеченные закономерности выдерживаются как в самом раннем ледниковом материале, испытывавшем длительный и протяженный перенос из

Таблица 29

**Концентрация рассеянных металлов  
в ледниковых отложениях Карелии  
разного гранулометрического состава  
(Микроэлементы в Карелии, 1973),  $1 \cdot 10^{-4}\%$**

Элементы	Песок	Морена			
		песчаная	супесчаная	суглинистая	тяжелая суглинистая
Mn	353,04	362,31	528,0	650,33	475,50
Zn	12,85	8,24	24,28	18,57	19,89
Cu	7,65	7,42	17,81	14,67	31,57
Co	3,34	3,54	5,66	6,73	10,69
Mo	0,81	0,87	1,09	1,10	1,16

Фенноскандии или Полярного Урала на Русскую равнину, так и в наиболее поздних верхнеплейстоценовых отложениях, находящихся в исходной области восточноевропейского оледенения. Для иллюстрации этого положения в табл. 29 сопоставлено содержание некоторых элементов в молодых ледниковых отложениях Балтийского щита, различающихся гранулометрическим составом.

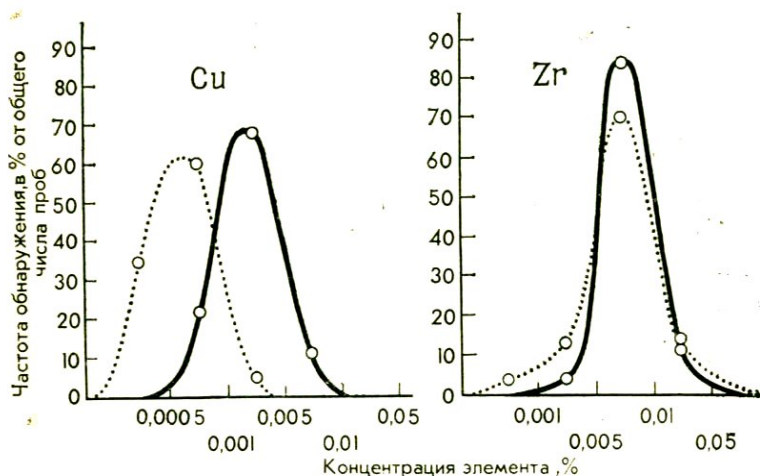


Рис. 21. Распределение концентраций меди (А) и циркония (Б) в суглинистых (сплошная линия) и песчаных (пунктир) ледниковых отложениях области валдайского оледенения; северо-западная часть Русской равнины

Концентрация отдельных элементов (например, циркония) может сохраняться достаточно высокой в песчаных отложениях в силу того, что главные минералы-носители этих элементов находятся среди мелкообломочных, а не высокодисперсных частиц. Поэтому распределение циркония и меди в суглинистых и песчаных отложениях существенно различается (рис. 21).

Ледниковые отложения, образованные за счет пород разных районов, после переноса продолжают сохранять геохимическую специфику исходных территорий. Материал, поступивший на Русскую равнину с Урала, имеет несколько более высокую концентрацию меди, никеля,

хрома по сравнению с массами, принесенными с Балтийского щита, которые в свою очередь отличаются повышенной концентрацией циркония и свинца. Провинциальные особенности отложений четко выявляются при расчете кларков концентрации элементов. В песчаных отложениях их величина меньше, чем в суглинистых, но соотношение элементов сохраняется.

На территории Центральной и Восточной Сибири, где отсутствуют мощные ледниковые или ледниково-

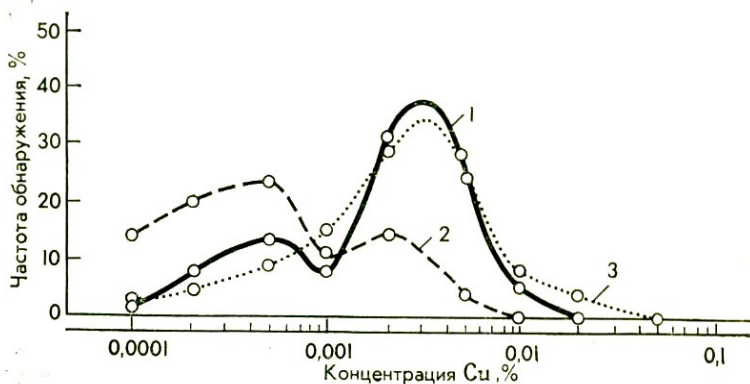


Рис. 22. Бидисперсные вариационные кривые концентраций меди в ледниковых отложениях Волчьих Тундр (Кольский полуостров), отражающие смешивание дальнепринесенного и местного материала. На участке 1 преобладает неместный материал, на участке 2 — местный, на участке 3 — промежуточный состав

морские накопления, широко развиты склоновые образования. Они представлены обычно либо скоплениями грубого щебнисто-глыбового материала (так называемые курумы), либо супесчано-глинистыми с непостоянным количеством щебня солифлюкционными образованиями. Направленность и общий характер гипергенного преобразования исходных пород такие же, как и для лесных и тундровых ландшафтов Европы, но перемещение продуктов криогенного выветривания было более ограниченным, чем при ледниковых процессах. Изучение рассеяния некоторых элементов на выходах рудных тел

показало, что в склоновых отложениях мерзлотно-таежных ландшафтов распространение рудного материала часто ограничивается десятками — первыми сотнями метров. Рыхлые поверхностные отложения территории распространения мерзлотно-таежных ландшафтов Сибири, как правило, хорошо отражают геохимическую специализацию исходных пород.

Особенности концентрации рассеянных элементов в различных типах отложений одного региона или в однотипных отложениях разных районов наглядно проявляются при статистической обработке аналитических данных на вариационных кривых. Распределение концентраций как в ледниковых, так и в склоновых отложениях обычно приближается к логарифмически нормальному. На сравнительно небольших площадях, где смешивались примерно в равных количествах обломки из разных источников (например, усредненный материал региональной морены с обломками местных пород на выступах кристаллического фундамента), распределение характеризуется двухвершинными кривыми (рис. 22).

В почвах и почвообразующих породах лесной зоны повсеместно обнаруживаются новообразования оксидов железа и в меньшем количестве — оксидов марганца. Часть их морфологически хорошо выражена в виде стяжений разной формы, часть представлена мелкими аккумуляциями, не различимыми невооруженным глазом. В условиях близкого расположения грунтовых вод вокруг отмерших корней возникают роренштейны — конкреции оригинальной трубчатой формы. Для болот типичны стяжения округлой и неправильной формы, для озер — оолитовые конкреции («бобовая руда»). Новообразованное вещество в момент возникновения находилось в состоянии геля, о чем свидетельствуют метаколлоидные микротекстуры. В процессе формирования стяжений гидроксиды железа и марганца активно замещали тонкодисперсные компоненты и отчасти мелкие обломки кварца, полевых шпатов и других минералов. Коллоидные и метасоматические процессы способствовали избирательному накоплению определенных рассеянных элементов. В оксидно-железистых новообразованиях концентрация достигает: ванадия —  $250 \cdot 10^{-4} \%$ , меди —  $150 \cdot 10^{-4}$ , свинца и хрома —  $200 \cdot 10^{-4}$ ; в марганцевых: бария —  $10\,000 \cdot 10^{-4}$ , свинца —  $400 \cdot 10^{-4}$ , никеля —  $250 \cdot 10^{-4}$  и кобальта —  $100 \cdot 10^{-4} \%$ .

## Биологический круговорот рассеянных элементов в лесных биоценозах

Лесные ландшафты холодного и умеренного поясов не только занимают огромную территорию, в них сосредоточена также значительная часть биомассы планеты — около 700 млн. т сухого органического вещества. Фитомасса этих лесов колеблется от 10 000 до 30 000 т/км<sup>2</sup>, достигая еще большей величины в широколиственных лесах (40 000 т/км<sup>2</sup> в восточноевропейских дубравах).

Рассеянные элементы активно поглощаются растительностью. Несмотря на разнообразие лесных биоценозов, совершающийся в них биологический круговорот вещества имеет некоторые общие черты. Характерная его особенность — сильное преобладание количества зольных элементов, связанных в фитомассе, над количеством ежегодно поглощаемых. Лесная растительность представляет собой как бы наполненный резервуар, объем которого значительно превышает количество поступающей и вытекающей жидкости.

Ориентируясь на фундаментальную сводку Л. Е. Родина и Н. И. Базилевич (1965), можно считать, что содержание зольных элементов в фитомассе большей части рассматриваемых биоценозов меняется от 50 т/км<sup>2</sup> в ельниках северной тайги до 200 т/км<sup>2</sup> в южнотаежных или смешанных и мелколиственных лесах. Более высокие значения свойственны некоторым широколиственным лесам, в частности дубравам — до 450 т/км<sup>2</sup>. Количество зольных элементов, участвующих в годовом круговороте, значительно меньше и составляет соответственно 6 и 9 т/км<sup>2</sup> (до 20 т/км<sup>2</sup> в дубравах). Используя наши данные по средней концентрации рассеянных элементов в наземной растительности (табл. 10), мы рассчитали условно-нормативное содержание элементов в рассматриваемых фитоценозах и их участие в годовом круговороте (табл. 30). Результаты показывают, что количество рассеянных элементов, вовлекаемое в годовой круговорот, на математический порядок меньше их количества, находящегося в «резервуаре» фитоценоза.

Подчеркнем, что приведенные в таблице величины — условная норма, от которой реальные данные могут отклоняться. Отклонения обуславливаются следующими причинами. Во-первых, норма рассчитана на основе средних концентраций элементов в растительности всей су-

Условно-нормативное содержание рассеянных элементов  
в фитомассе и в годовом биологическом круговороте  
в лесах холодного и умеренного климата, кг/км<sup>2</sup>

Элементы	Содержание в фитомассе		Годовой захват растительностью	
	северотаежный ельник	южнотаежные и мелколиственные леса	северотаежный ельник	южнотаежные и мелколиственные леса
Mn	240,0	960,0	29,0	43,0
Zn	50,0	200,0	6,0	9,0
Sr	40,0	160,0	4,8	7,2
Ti	32,0	130,0	3,9	5,9
B	25,0	100,0	3,0	4,5
Ba	20,0	80,0	2,7	4,1
Cu	10,0	40,0	1,2	1,8
Zr	7,5	30,0	0,90	1,4
Rb	5,0	20,0	0,60	0,90
Rr	4,0	16,0	0,48	0,72
F	3,5	14,0	0,42	0,63
Pb	2,5	10,0	0,30	0,45
Ni	2,0	8,0	0,24	0,36
Cr	1,8	7,0	0,21	0,32
V	1,5	6,0	0,18	0,27
Li	1,5	6,0	0,18	0,27
Co	1,0	4,0	0,12	0,18
Y	0,7	3,0	0,09	0,14
Mo	0,6	2,4	0,072	0,11
J	0,3	1,2	0,036	0,054
Sn	0,25	1,0	0,030	0,045
As	0,15	0,6	0,018	0,027
Cs	0,15	0,6	0,018	0,027
Be	0,10	0,4	0,012	0,018
Ga	0,05	0,2	0,006	0,009
Se	0,05	0,2	0,006	0,009
Ag	0,03	0,12	0,0036	0,0054
U	0,02	0,08	0,0024	0,0036
Hg	0,013	0,05	0,0015	0,0026
Sb	0,005	0,02	0,0006	0,0009
Cd	0,005	0,02	0,0006	0,0009

ши. Как показано в главе III, поглощение элементов в фитоценозах разных ландшафтов неодинаково. Например, стронций слабо накапливается в растительности гумидных ландшафтов, но весьма значительно в сухих. Вполне понятно, что в растительности таежных лесов этого элемента меньше, чем приводится в табл. 30, а в степных травах больше. Обратное положение характерно для марганца, реальное содержание которого в таежных лесах отклоняется в большую сторону от нормы. Во-вторых, на конкретных территориях сказывается влияние местных и провинциальных минералого-геохимических особенностей покровных отложений. Под влиянием этого фактора в растительности карельской тайги титана содержится меньше, чем в субтропических лесах Черноморского побережья Кавказа. Задача ближайшего будущего — накопление фактического материала и сопоставление его с условно-нормативными величинами для установления провинциальной и местной специфики биологического круговорота.

Длительное задерживание элементов в живой фитомассе — общая биогеохимическая особенность всех лесных ландшафтов. Своеобразие биологического круговорота в лесах холодного и умеренного климата заключается в том, что после вывода из живого растения элементы еще некоторое время остаются связанными в составе мертвого органического вещества на поверхности почвы.

В таежных лесах содержание зольных макроэлементов в мертвом органическом веществе обычно несколько больше, чем в живой фитомассе. В смешанных лесах их содержание в подстилке меньше, чем в фитомассе, но абсолютная величина значительна. Аналогичное положение с микроэлементами. Концентрация многих из них, особенно тяжелых металлов, в лесных подстилках выше, чем в растениях. Следовательно, помимо резерва микроэлементов в живой фитомассе в рассматриваемых ландшафтах имеется еще больший резерв в органическом веществе лесных подстилок. Заторможенность биологического круговорота, характерная для рассматриваемых ландшафтов в целом, усиливается по мере нарастания бореальности географических условий. В кустарничковых тундрах запас микроэлементов в мертвом органическом веществе значительно больше, чем в растительности.

Участие микроэлементов в биологическом круговороте лесов связано с общей структурой и динамикой фитомассы. В качестве примера рассмотрим биологический круговорот рассеянных элементов в ельниках Карелии.

Еловые леса, широко распространенные на упомянутой территории, к югу от 63° с. ш. занимают более половины всей площади. Наряду с господствующей лесообразующей породой — елью в качестве примеси присутствуют береза, осина, ольха. В напочвенном покрове принимают участие кустарнички (черника, голубика, брусника), травы и мхи. Фитомасса ельников в возрасте 100—150 лет достигает 10 000 т/км<sup>2</sup> сухого вещества, хотя в ряде случаев имеет значительно меньшую величину. Основную часть фитомассы (50—60%) образуют стволы деревьев. В массе прироста и особенно опада резко возрастает значение хвон. На поверхность почвы с опадающей хвоей поступает 80% зольных элементов от всего их количества в опаде, с опадающими частями растительности напочвенного покрова — 10%. Опад — это не единственный путь освобождения живых растительных тканей от избыточных зольных веществ. Некоторая их часть поступает в древесину и кору, где надолго закрепляется.

Данные о концентрации рассеянных элементов в растениях приведены в табл. 31. При их рассмотрении отметим следующее. Во-первых, хорошо заметна геохимическая специализация отдельных биологических объектов. В коре ели заметно аккумулируются титан и стронций, а в хвое больше никеля и цинка. В корнях черники в повышенном количестве содержатся свинец, медь, цинк, барий. Во-вторых, на уровнях концентрации металлов сказывается влияние зональных и провинциальных факторов. Ранее уже отмечалось пониженное содержание стронция и титана в растительности карельской тайги как отражение зональных (стронций) и провинциальных (титана) геохимических особенностей. Вместе с тем концентрация меди понижена, а свинца во всех биологических объектах больше, чем среднее содержание этого металла в растительности суши. В-третьих, концентрация элементов в разных пробах сильно варьирует. Коэффициент вариации редко спускается ниже 60% и часто превышает 100%. Сильная вариация обусловлена влиянием разного состава пород кристаллического фундамента, непостоянной мощностью ледни-

ковых отложений, изменением процессов почвообразования и пр.

Наши исследования показали, что в растительности, развивающейся в условиях близкого расположения кристаллических пород разного состава, имеются различия в содержании некоторых микроэлементов (Добровольский, 1964; Добровольский, Ржаксинская, 1976). На участках близкого расположения пород основного состава

Таблица 31

Средняя концентрация рассеянных элементов  
в ельниках южной Карелии,  $1 \cdot 10^{-4}\%$  золы

Элементы	Ель (80 проб)		Черника (90 проб)	
	хвоя	кора	надземная часть	корневая масса
Zn	1 250	1 188	751	1 515
Ba	390	456	465	578
Ti	102	170	113	86
Cu	86	88	107	124
Pb	64	62	84	111
Sr	43	73	35	33
Zr	38	33	20	28
Ni	23	17	19	25
Cr	28	26	28	34
V	16	23	19	14
Co	12	13	13	14

ва в хвое и коре елей больше никеля и ванадия, чем на участках аналогичного расположения пород кислого состава. Однако упомянутые различия невелики и часто остаются незамеченными из-за общих сильных колебаний концентрации. Кроме того, разные растения и их органы в неодинаковой мере отражают особенности содержания микроэлементов в породах. Например, в хвое и коре елей, растущих над породами основного состава, заметно повышенное содержание никеля и ванадия по сравнению с елями на гранитах и гнейсах, хотя в кустарничках этого не обнаружено. Возможно, что это обстоятельство связано с менее глубокой корневой системой кустарничков по сравнению с мощной корневой системой ели.

Покров ледниковых отложений мощностью в несколь-

ко метров способствует нивелированию уровней концентрации рассеянных элементов на обширных площадях (Добровольский, 1964). Содержание никеля и ванадия в коре и хвое елей над породами основного состава, перекрытыми толщей ледниковых отложений более 5 м, значительно уменьшается по сравнению с елями, растущими на участках приповерхностного расположения основных пород. Аналогичный эффект наблюдается при перекрытии ледниковыми отложениями пород кислого состава. В этом случае в хвое уменьшается концентрация титана, свинца, меди, цинка, циркония и становится больше никеля, кобальта, ванадия.

Приведенные данные свидетельствуют о значительном колебании концентрации рассеянных элементов в растительности лесных ландшафтов. Распределение величин сложное. В качестве рабочей гипотезы можно считать, что распределение некоторых элементов близко к логнормальному (Добровольский, 1979).

Большой интерес представляет оценка интенсивности поглощения элементов лесной растительностью. Расчеты коэффициентов биологического поглощения ( $K_b$ ) показали, что независимо от состава коренных кристаллических пород и мощности рыхлого покрова интенсивность поглощения строго выдерживается. Имеется группа элементов, которые весьма интенсивно поглощаются растительностью еловых лесов. К ним относятся цинк, свинец, медь, марганец, величина  $K_b$  которых составляет от 2—3 до  $n \cdot 10$ . Представители второй группы слабо поглощаются растительностью, их  $K_b$  близок к 1. Таковы никель и кобальт. Элементы третьей группы — титан, цирконий, ванадий — поглощаются очень слабо, их содержание в золе растений меньше, чем в исходной породе, а величина  $K_b$  меньше 1.

Интенсивность поглощения не зависит от концентрации рассеянных элементов в исходных породах. На рис. 23 изображены кривые  $K_b$  рассеянных металлов хвои и коры ели, кустарничков, мхов. Хорошо видно, что конфигурация кривых однотипна независимо от того, на породах какого состава (кислых или основных) произрастают ельники. В то же время разные растения поглощают одни и те же элементы с неодинаковой интенсивностью. Например, мхи аккумулируют плохо поглощаемые элементы (титан, цирконий и ванадий) значительно активнее, чем деревья и кустарнички.

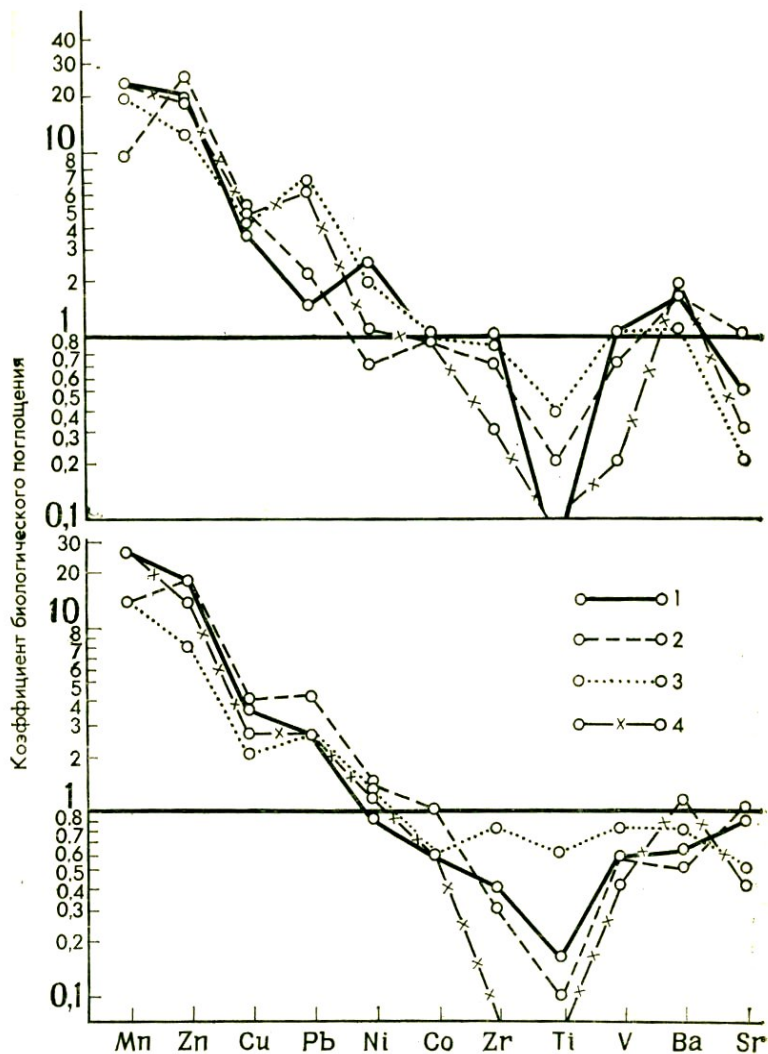


Рис. 23. Интенсивность биологического поглощения рассеянных элементов растительностью еловых лесов Карелии, растущих на выступах диабазов (верхний график) и гнейсов (нижний график):

1 — хвоя ели; 2 — кора ели; 3 — мох; 4 — листья и тонкие ветви черники.

Как отмечалось выше, величина опада леса 150-летнего возраста равна 400—550 т/км<sup>2</sup>. Если бы все вещество опада сохранялось, то за 100 лет могло накопиться около 50 000 т/км<sup>2</sup> растительных остатков. Но масса лесной подстилки составляет всего 2000—3000 т/км<sup>2</sup>, т. е. лишь несколько процентов от количества отмершего органи-

Таблица 32

**Интенсивность биологического поглощения микроэлементов  
травянистой растительностью лесов  
Среднерусской возвышенности**

Элементы	Коэффициент биологического поглощения			
	смешанный елово-лиственный лес		березняк	
	надземная часть	корни	надземная часть	корни
Mn	26,0	19,0	7,8	6,0
Zn	23,5	17,0	1,5	1,8
Cu	6,2	3,5	2,0	2,0
Mo	3,0	1,8	1,7	1,1
Ni	4,0	2,5	1,1	4,0
Co	1,0	1,3	1,2	1,7
Pb	3,0	2,5	0,9	1,1
Sn	1,0	3,5	1,0	1,0
Zr	0,5	1,3	0,8	2,1
Ti	0,3	0,7	0,3	1,6
V	0,8	0,9	1,0	1,7

ческого вещества, которое поступило на поверхность почвы на протяжении 100 лет. В лесной подстилке содержатся большие массы рассеянных металлов: цинка, свинца и меди — тысячи кг/км<sup>2</sup>, никеля — сотни кг/км<sup>2</sup>, кобальта и олова — десятки кг/км<sup>2</sup>. Для поддержания нормального функционирования мощных лесных фитоценозов основная часть освобождающихся элементов вновь захватывается в биологический круговорот. Имеющиеся данные позволяют предполагать, что в карельских ельниках в биологический круговорот ежегодно вовлекаются цинк и барий в количестве нескольких кг/км<sup>2</sup>, медь, свинец, титан, никель, цирконий — нескольких сотен г/км<sup>2</sup> каждый, кобальт и ванадий — десятки г/км<sup>2</sup>. Эти величины, за исключением титана, близки к условно-нормативным.

В одном и том же районе концентрация рассеянных элементов в разных растениях лесной зоны может изменяться на 1—1,5 математических порядка. В то же время внутри растительных групп эти колебания не так велики. И. А. Авессаломова на большом фактическом материале показала, что концентрация микроэлементов в разных семействах травянистой растительности Подмосковья изменяется слабо. В южной части лесной зоны травяной покров играет весьма важную роль в геохимии ландшафтов. Травы активно поглощают те же элементы, что и вегетирующие органы деревьев, но обладают более низкой интенсивностью поглощения. О величине Кб травяного покрова центра Русской равнины можно судить по данным табл. 32.

На территории лесной зоны широко распространены болота. Геохимические характеристики лесных и болотных фитоценозов сильно различаются между собой. Фитомасса карельских болот без учета единичных деревьев составляет 700—1 100 т/км<sup>2</sup>. Это почти в 10 раз меньше фитомассы лесов. Величина прироста (опада) около 350 т/км<sup>2</sup>, что в 2 раза меньше, чем в лесах. Разрушение отмершего растительного материала происходит значительно медленнее, чем в лесах. Масса торфа, накопленная за 100 лет, составляет не менее 20% органического вещества, образованного в болотных ландшафтах. Это почти в 10 раз больше мертвого органического вещества, сохраняющегося в лесах.

При разложении органического вещества микроэлементы накапливаются в слабoproточных водах. Как следствие этого, повышается их концентрация в растениях. По этой причине в болотных фитоценозах, несмотря на меньшую величину опада по сравнению с лесами, в биологический круговорот вовлекаются равные, а в некоторых случаях даже большие массы рассеянных металлов. Цинк, барий, свинец и титан ежегодно захватываются растительностью болот в количестве  $n \cdot \text{кг/км}^2$ : медь, цирконий, хром, никель и ванадий —  $100 \cdot n \text{ г/км}^2$ , кобальт —  $10 \cdot n \text{ г/км}^2$ .

Болотные и лесные ландшафты связаны взаимопереходами в виде зарастающих деревьями подсыхающих болот и заболачиваемых лесов. Нарастание заболоченности проявляется в уменьшении фитомассы, усилении роли напочвенного растительного покрова в круговороте и увеличении концентрации рассеянных металлов.

## Микроэлементы в почвах лесной зоны

Почвы лесных ландшафтов умеренного и холодного климата при всем их разнообразии имеют некоторые общие черты. В результате замедленного биологического круговорота вещества на поверхности почв залегает слой слабо разложенных продуктов опада — горизонт  $A_0$ . Преобладание атмосферных осадков над испарением, присутствие легкорастворимых гумусовых кислот, образующихся при разложении растительных остатков определенными группами микроорганизмов, способствуют формированию кислых, систематически промываемых почв. Отмеченные общие генетические черты обуславливают направленность распределения микроэлементов по профилю почв.

Для всех типов почв лесных ландшафтов характерна аккумуляция рассеянных элементов в лесной подстилке, под которой расположена зона их выноса. Концентрация постепенно увеличивается еще ниже, вплоть до почвообразующей породы. Некоторые элементы в отдельных типах почв образуют под зоной выноса горизонт слабо повышенной концентрации. В иллювиальных подзолах тайги это связано с выпадением органических соединений и гидроксидов железа, с которыми связаны микроэлементы. В кислых бурых и дерново-подзолистых почвах лиственных лесов это обусловлено эффектом лессиважа: вымыванием высокодисперсных частиц из самой верхней части профиля и осадением их в средней. С дисперсными частицами перемещаются сорбированные микроэлементы. Их концентрация в горизонте вымывания и в первом, и во втором случаях ниже, чем в озоленном материале подстилки.

По особенностям распределения по профилю почв выделяются две группы элементов. Представители первой активно поглощаются лесной растительностью и в то же время относительно прочно связаны в мертвом органическом веществе. Их концентрация в горизонте  $A_0$  больше, чем в почвообразующей породе. У представителей второй группы концентрация в горизонте  $A_0$ , хотя и повышается по сравнению с зоной выноса, но все же не достигает уровня исходной породы. К первой группе относятся марганец, цинк, медь, свинец, никель и некоторые другие; ко второй — титан, цирконий, ванадий, хром. Типичные кривые распределения микроэле-

ментов по профилю почв бореальных лесов показаны на рис. 24.

Неодинаковая дифференцированность микроэлементов между исходной породой и лесной подстилкой проявляется не только в подзолистых почвах таежных лесов Европы и Северной Америки, но также и в почвах таеж-

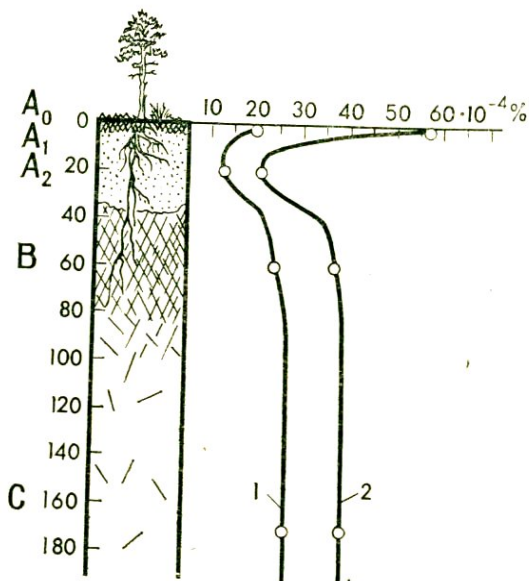


Рис. 24. Кривые распределения ванадия (1) и меди (2) по профилю подзолистых почв Европейской части СССР

но-мерзлотных ландшафтов Восточной Сибири. Из данных табл. 33 видно, что дифференциация микроэлементов между исходной почвообразующей породой и самой верхней частью почвы карельской и восточносибирской тайги однотипна.

Степень дифференцированности микроэлементов по генетическим горизонтам почвенного профиля уменьшается по мере снижения гумидности ландшафтов. Тем не менее даже в условиях развития смешанных и мелколиственных лесов изменение концентраций от почвообразующей породы к верхней части профиля почвы хорошо выражено. В. Б. Ильин (1974) убедительно показал,

что в южной части лесной зоны Западной Сибири наблюдается четкая дифференциация микроэлементов в почвах, причем для одних элементов преобладает биогенная аккумуляция, для других — вынос. В дерново-подзолистых почвах средняя концентрация марганца в почвообразующих породах равна 574, а в горизонте  $A_1$  —  $1216 \cdot 10^{-4}\%$ ; меди в породе — 31,7, а в горизонте  $A_1$  —  $25,1 \cdot 10^{-4}\%$ . В серых лесных почвах аналогич-

Таблица 33

Средняя концентрация микроэлементов в почвообразующей породе и лесной подстилке в почвах бореальных лесов,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Элементы	Почвы карельской тайги (Алещукин, 1976)		Почвы восточносибирской тайги (Щетников, 1980)	
	порода	подстилка	порода	подстилка
Mn	400	4 600	—	—
Zn	39	211	31,6	200,4
Cu	38	57	15,5	56,1
Pb	43	161	—	—
Ni	24	23	—	—
Co	13	11	5,5	27,9
V	27	20	34,5	14,9
Cr	24	14	25,8	11,9
B	—	—	23,2	53,4

ная картина: средняя концентрация марганца в почвообразующих породах 606, а в горизонте  $A_1$  —  $994 \cdot 10^{-4}\%$ ; меди в породе — 35,0, а в горизонте  $A_1$  —  $27,1 \cdot 10^{-4}\%$ . Таким образом, в балансе марганца процессы биогенной аккумуляции преобладают над выносом, а в балансе меди сложились обратные отношения.

Закономерности дифференциации микроэлементов в почвах лесов умеренного климата хорошо выдерживаются независимо от гранулометрического состава почвообразующих пород и, следовательно, от абсолютного содержания элементов. Это положение хорошо иллюстрируется сопоставлением микроэлементарного состава дерново-подзолистых почв Белоруссии, сформированных на отложениях разного состава (табл. 34).

Дифференциация рассеянных элементов по профилю почв — суммарный итог перераспределения их разных форм. Последние достигают наибольшего разнообразия именно в почвах, так как здесь к формам, унаследован-

ным от исходных почвообразующих пород, добавляются биогенные, поступившие с продуктами жизнедеятельности и отмирания организмов, а также специфические почвенные.

Разные формы в неодинаковой мере способны к миграции и перераспределению по профилю почвы. Рассеянные элементы, содержащиеся в обломочных минера-

Таблица 34

Изменение средней концентрации микроэлементов  
в профиле дерново-подзолистых почв Белоруссии  
на разных почвообразующих породах  
(по Г. П. Дубиковскому, 1975),  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Элементы	Почвы на моренных суглинках		Почвы на песках	
	суглинки (64 обр.)	горизонт А <sub>1</sub> —А <sub>пах</sub> (60 обр.)	пески (85 обр.)	горизонт А <sub>1</sub> —А <sub>пах</sub> (86 обр.)
Ti	3 640,0	3 970,0	1 100,0	1 314,0
Mn	414,0	832,0	115,0	272,1
V	53,6	36,9	16,7	17,7
Cr	48,9	53,3	27,3	32,9
Cu	13,8	7,8	4,7	4,2
Ni	19,3	16,7	7,5	6,7
Co	8,4	5,5	3,0	3,0
Ba	458,0	485,0	150,0	130,0
Sr	152,0	152,0	102,0	62,0
B	27,4	12,5	6,5	8,3

лах, практически стабильны. Связанные с высокодисперсными глинистыми минералами перемещаются вместе с ними или принимают участие в процессах сорбции-десорбции. Часть элементов находится в конкрециях и тончайших пленках гидрооксидов железа, а также входит в состав специфических почвенных органических соединений.

Определение всех форм рассеянных элементов весьма трудоемко. Известны лишь единичные попытки количественных исследований. Тем не менее имеющиеся данные позволяют ориентировочно оценить соотношение главных форм в некоторых почвах.

В ландшафтах смешанных лесов Русской равнины наиболее распространены дерново-подзолистые почвы суглинистого состава. В них во фракции меньше 1 мкм в наибольшем количестве находятся элементы, активно

вовлекающиеся в биологический круговорот и относительно накапливающиеся в лесных подстилках. Медь и молибден в этой фракции составляют 60—70% от общего количества каждого из этих металлов, содержащегося в почве. Микроэлементы, слабо поглощаемые растениями (например, хром и ванадий), находятся в высокодисперсной массе почв в меньшем количестве, около 20—30%.

Таблица 35

**Распределение некоторых форм кобальта и меди  
в дерново-подзолистых почвах Подмосквья,  
% от общего содержания элемента**

Элементы и горизонты почв	Содержание в почве, $1 \cdot 10^{-4}\%$	Легкорастворимые и обменные формы	Формы, связанные		
			с органическим веществом	с оксидами железа	с минеральной массой почв
Медь					
A <sub>1</sub>	7,4	3,1	32,4	51,3	13,2
A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub>	7,4	3,6	24,3	45,9	26,2
A <sub>2</sub>	6,0	3,2	26,7	55,0	15,1
A <sub>2</sub> /B	16,8	2,7	3,6	40,5	53,2
B <sub>1</sub>	20,6	3,8	4,4	43,2	48,6
B <sub>2</sub>	19,4	3,9	4,6	54,1	37,4
BC	19,8	3,6	4,5	47,0	48,5
Кобальт					
A <sub>1</sub>	5,5	4,2	12,7	30,9	52,2
A <sub>2</sub>	4,5	3,7	13,3	24,4	58,6
B <sub>1</sub>	5,8	не определен	3,4	34,5	62,1
C	5,3	»	3,8	34,0	62,8

В табл. 35 использованы данные А. А. Титовой (1970) и Е. Г. Журавлевой (1970) для иллюстрации того, как меняется содержание главных форм меди и кобальта в профиле дерново-подзолистых почв в Подмосквье. Хорошо видно, что содержание обменных форм металлов незначительно, всего несколько процентов от их общего количества в почве. Содержание различных металлоорганических соединений довольно большое в верхней части профиля, где много гумусовых соединений, но в минеральных горизонтах резко снижается. Медь очень активно вовлекается в биологический круговорот в ландшафтах Подмосквья, кобальт значительно меньше. Как отражение этого в почвенном гумусе содержится в 2 раза большая часть меди по сравне-

нию с более инертным кобальтом. Интересно отметить большую долю металлов (особенно меди), связанных с гидроксидами железа. Это характерно не только для металлов, но также для мышьяка и некоторых других рассеянных металлов.

Почвоведы часто определяют так называемые подвижные формы микроэлементов, понимая под этим соединения, извлекаемые кислотными вытяжками (например, нормальной соляной кислотой). Хотя этот показатель в генетическом отношении не очень точен, все же он позволяет судить об относительной подвижности микроэлементов в почвах конкретного региона. Например, в дерново-подзолистых почвах Белоруссии подвижные формы меди составляют 15—25% от общего содержания металла. Это примерно в 2 раза превышает количество подвижных форм марганца, молибдена и кобальта. В почвах этого типа Западной Сибири наибольшее количество подвижных форм обнаружено у марганца, а у меди и молибдена в 2 раза меньше.

Концентрация микроэлементов в разных экстракциях неодинакова, но, в силу того что основную часть извлекаемых элементов составляют их соединения с почвенным гумусом, наиболее высокие концентрации приурочены к гумусовым горизонтам. Определение форм, связанных с органическим веществом почвы, представляет важную и сложную задачу.

В первом приближении для почв лесных ландшафтов задача решается применением трех последовательных экстракций. Первая вытяжка 1 — нормальной соляной кислотой извлекает обменные и легкорастворимые соединения. Последующая вытяжка 1 — нормальной серной кислотой позволяет выделить формы микроэлементов, связанных с наиболее подвижной частью гумуса — свободными фульвокислотами. Третья вытяжка 0,1 — нормальным раствором NaOH экстрагирует элементы, связанные с гуминовыми кислотами и некоторыми фульватными соединениями.

Избыточное грунтовое увлажнение способствует формированию разного рода глеевых почв. Условиям слабой заболоченности соответствуют подзолисто-глеевые почвы с несколько увеличенной массой лесной подстилки. При более сильном заболачивании на поверхности почвы образуется горизонт торфа, который в болотных почвах достигает значительной мощности. В лесной под-

стилке подзолов в 2—3 раза больше фульвокислот, чем гуминовых, а в торфяном горизонте болотных почв, наоборот, преобладают гуминовые кислоты. Это отражается на более низком значении рН водной экстракции из лесной подстилки подзолов и более энергичной миграции из них элементов.

Л. В. Алещукин (1972, 1976) подробно изучил геохимию меди, никеля и некоторых других элементов в почвах Кольско-Карельского региона. Согласно данным Алещукина, содержание многих рассеянных элементов в торфяно-болотных почвах Кольского полуострова часто большее, чем в подзолистых. В болотных почвах также значительно больше содержание элементов, связанных с гуминовыми кислотами. В подзолах Карелии в лесной подстилке большая часть подвижных форм меди связана с гуминовыми кислотами, а никеля — со свободными фульвокислотами. Фульватные соединения меди легко вымываются, поэтому их в почвенном профиле ниже гумусового горизонта больше, чем гуматных. Концентрация металлов, связанных с разными типами металлоорганических соединений в торфяно-болотных и подзолистых почвах соизмерима, но общая масса этих соединений в болотных почвах значительно больше.

С севера на юг подзолистые почвы сменяются дерново-подзолистыми и затем светло-серыми лесными. Одновременно с этим уменьшаются кислотность почв и вынос микроэлементов.

### **Водная миграция микроэлементов в лесных ландшафтах и проявления геохимического сопряжения**

Наиболее подвижные формы рассеянных элементов выносятся из почвы и с поверхностным и грунтовым стоком вовлекаются в водную миграцию. Для поверхностных вод бореальных ландшафтов характерны невысокая минерализация и присутствие относительно значительного количества растворимых органических соединений. Это особенно отчетливо выражено в таежно-мерзлотных ландшафтах, где зона активного водообмена представлена надмерзлотными водами и таликовыми участками по долинам рек.

Источником питания грунтовых надмерзлотных вод служат атмосферные осадки. До последнего времени

считалось, что рассеянные элементы, содержащиеся в надмерзлотных водах, извлекаются из почвообразующих пород и освобождаются в результате разложения растительных остатков. Новые факты указывают на поступление элементов также из атмосферы. Хотя их концентрация в атмосферных осадках измеряется всего десятими долями и первыми единицами мкг/л, осадки вносят определенный вклад в формирование микроэлементарного состава природных вод бореальных ландшафтов. Данные С. Л. Шварцева (1978) позволяют сопоставить концентрации элементов в атмосферных осадках и грунтовых водах, находящихся в четвертичных отложениях (табл. 36). Оказывается, что в условиях бореальных

Таблица 36

Соотношение концентрации рассеянных элементов  
в атмосферных осадках и грунтовых водах  
(по данным С. Л. Шварцева, 1978), мкг/л

Элементы	Тундровые ландшафты Средне-Сибирского плоскогорья			Таежные ландшафты юга Западной Сибири	
	дождь (3 пробы)	снег (2 пробы)	Грунтовые воды (38 проб)	Атмосфер- ные осадки (6 проб)	Грунтовые воды (28 проб)
Mn	4,0	3,7	12,5	4,42	20,2
Zn	3,0	10,0	8,5	7,18	29,2
Cr	2,2	2,5	1,3	1,06	2,53
Cu	1,0	2,6	3,1	0,22	1,84
Ti	1,0	1,0	1,5	2,42	22,7
V	1,0	0,8	1,0	—	0,74
Pb	0,3	1,0	0,37	2,30	0,45
Ni	0,2	0,8	0,80	0,33	1,53
Ag	—	—	0,08	0,24	0,13

ландшафтов содержание рассеянных элементов в грунтовых водах лишь в несколько раз больше, чем в дождевой воде. Более высокая их концентрация в твердых осадках по сравнению с жидкими, по-видимому, связана с повышенным содержанием в снеге твердых частиц. Приведенные данные показывают, что концентрация марганца, цинка, меди, свинца, никеля ниже средних показателей для рек мира характерна не только для поверхностных, но и грунтовых вод таежно-мерзлотных ландшафтов Сибири.

Коллектив авторов (Жигаловская и др., 1974) изучал на протяжении нескольких лет содержание элементов в атмосферных осадках и определил среднюю концентрацию их за месяц. Полученные величины для Европейской части СССР оказались несколько выше, чем для Сибири. В области распространения северных лесных (таежных) ландшафтов в пределах  $60^{\circ}$ — $70^{\circ}$  с. ш.

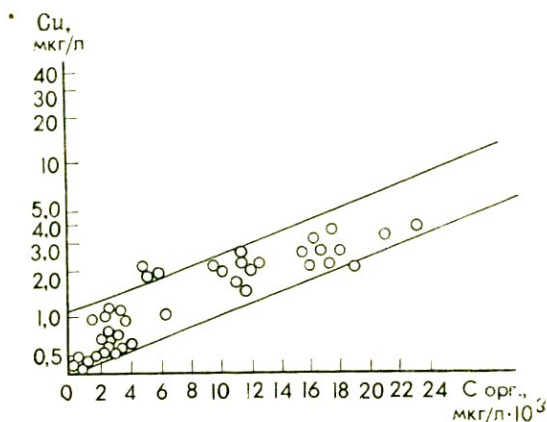


Рис. 25. Зависимость концентрации меди от концентрации растворимого органического вещества в ультрапресных водах таежно-мерзлотных ландшафтов Восточной Сибири (И. Б. Никитина, 1973)

в месячных пробах содержится (в мкг/л): марганца — 12; свинца — 4,4; меди — 4,0; никеля — 3,0. В южной части лесной зоны, в границах  $50^{\circ}$ — $60^{\circ}$  с. ш., концентрация слабо возрастает: марганца — 20; свинца — 6,0; меди — 5,0; никеля — 3,5. Указанные ничтожные количества занимают скромное положение в общем балансе элементов в ландшафтах южной половины лесной зоны, но ощутимы в ее наиболее северных районах, особенно в области развития многолетней мерзлоты.

И. Б. Никитина (1973) установила, что в таежно-мерзлотных ландшафтах кристаллических плато и нагорий Восточной Сибири широко распространены ультрапресные воды. Их минерализация составляет всего 16—85 мг на литр, а растворенных органических соеди-

нений больше, чем минеральных. В составе первых преобладают фульвокислоты. С ними связано присутствие меди, ванадия, никеля, кобальта, свинца, иттрия, бериллия в виде металлоорганических комплексных соединений. Концентрация перечисленных элементов повышается с увеличением растворимого органического вещества (рис. 25).

Концентрация рассеянных элементов в поверхностных и грунтовых водах увеличивается с возрастанием их общей минерализации от бореальных к суббореальным ландшафтам. Одновременно уменьшается содержание растворимых органических кислот. Отмеченная закономерность — только общая тенденция, которая нарушается изменением состава почвообразующих пород. Подзолистые почвы на песчаных водно-ледниковых и древнеаллювиальных отложениях способствуют понижению минерализации вод и относительно их обогащению фульвокислотами. Такие ландшафтно-геохимические условия особенно характерны для песчаных низменностей Русской равнины — Мещеры, белорусского Полесья и др. Появление покровных суглинков, наоборот, влечет за собой повышение величины рН природных вод и увеличение их минерализации. Тем не менее тенденция к возрастанию концентрации рассеянных элементов в водах по мере уменьшения бореальности ландшафтов хорошо прослеживается в отдельных регионах, в частности в Сибири (табл. 37). Возрастание концентрации разных элементов неодинаково, поэтому по мере увеличения общей минерализации их соотношение изменяется. Например, в водах тундровых и северотаежных ландшафтов в наибольшем количестве присутствует цинк, но в ландшафтах смешанных лесов он отстает на третье место после стронция и марганца. Отношение стронций: барий в тундровых водах равно 2,3, в северотаежных — 2,9, в ландшафтах смешанных лесов — 5,5. Отношение медь : галлий соответственно составляет: 4,9; 6,1; 8,1.

Экспериментальное изучение миграционных форм металлов в водах лесных ландшафтов показало важное значение крупных комплексных металлоорганических соединений, а также частиц коллоидных размеров (Добровольский, Алещукин, 1977; Никитина, 1973). Значительная часть мигрирующих форм металлов представлена частицами, не проходящими при диализе через полупроницаемую перегородку типа органических мем-

Средняя концентрация рассеянных элементов  
в грунтовых водах бореальных и суббореальных ландшафтов  
Сибири (по С. Л. Шварцеву, 1978), мкг/л

Элементы	Ландшафты			Элементы	Ландшафты		
	тундры (360 проб)	северной тайги (9440 проб)	смешанных лесов (300 проб)		тундры (360 проб)	северной тайги (9440 проб)	смешанных лесов (300 проб)
Zn	23,0	31,8	39,5	As	0,73	0,99	4,15
Sr	21,3	26,3	163,0	Zr	0,68	1,28	2,27
Mn	12,3	17,9	55,6	Mo	0,64	0,92	1,28
Ba	10,0	9,1	29,4	V	0,50	0,88	1,45
Li	3,97	6,09	19,0	Ga	0,35	0,49	0,63
Cr	2,52	2,16	4,02	Sn	0,22	0,50	0,77
Ti	2,34	4,64	21,9	Co	0,40	0,24	0,61
Ni	1,91	1,63	5,29	U	0,30	0,34	1,01
Pb	1,88	1,16	2,88	Ag	0,21	0,37	0,20
Cu	1,70	2,98	5,11	Be	0,02	0,04	0,18
Sb	—	1,93	0,87	Hg	—	—	0,20
Rb	1,53	1,47	2,90	Cd	—	—	0,15

бран. Ионные формы железа, участвующие в водной миграции в северотаежных ландшафтах, имеют подчиненное значение, а металлоорганические достигают 80% от всего количества водно-растворимого металла в почвах. После разрушения растворимых комплексных органических соединений концентрация рассеянных металлов обычно увеличивается в 2 раза. Результаты анализа показали, что более 50% общего содержания микроэлементов в водах находится в комплексных органических соединениях и коллоидных частицах. С уменьшением степени бореальности ландшафтов содержание этих форм уменьшается. Заболоченность ландшафта способствует их увеличению.

Изложенный материал позволяет заключить, что интенсивность водной миграции рассеянных элементов в лесных ландшафтах тесно связана с геохимией органического вещества и, в частности, с образованием в почвах водно-растворимых соединений, главным образом фульвокислот и их производных.

В лесных ландшафтах в водную миграцию вовлекаются значительные массы рассеянных элементов. Л. К. Онегина (1976) детально изучила гидрохимию поверхностных вод Карелии и определила величину годового выноса с этой территории: марганца — 270—400 т, цинка — 380—420, меди 42—44, молибдена — 4,2—4,7 т. Коэффициенты водной миграции ( $K_v$ ) некоторых рассе-

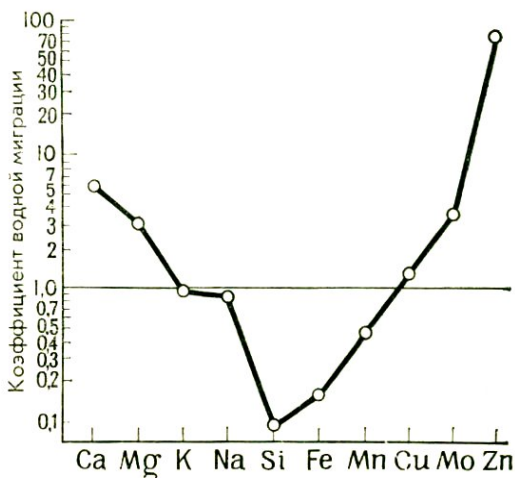


Рис. 26. Коэффициенты водной миграции некоторых элементов в таежных ландшафтах бассейна реки Суны (Карелия)

янных и макроэлементов Карелии сопоставлены на рис. 26. Наибольшей величиной  $K_v$  обладает цинк, затем — молибден и медь, еще меньшей — марганец. В южной части лесной зоны величина  $K_v$  снижается. Согласно Г. П. Дубиковскому (1975), в центральной и северной частях Белоруссии величина  $K_v$  некоторых микроэлементов, рассчитанная для почвенно-грунтовых вод, составляет: для молибдена — 8,9—9,0; для меди — 4,1—5,0; для марганца — 0,9—1,6; для бора — 0,8—1,2 и для кобальта — 0,2—0,5. Таким образом, соотношение интенсивности водной миграции элементов в ландшафтах Карелии и Белоруссии сохраняется, но абсолютная величина коэффициентов  $K_v$  уменьшается, их разница сглаживается.

Выше отмечалось, что заболачивание ландшафта способствует накоплению мертвого органического вещества. Одновременно с этим увеличивается содержание растворимых органических соединений и связанных с ними микроэлементов. По этой причине Кв одного и того же элемента в воде болот больше, чем в поверхностных и грунтовых водах незаболоченных, хорошо дренируемых лесов. Сопоставление имеющихся данных по Восточной Сибири показывает, что величина Кв микроэлементов в поверхностно-болотных водах в несколько раз больше, чем в речных (табл. 38).

*Таблица 38*

**Коэффициент водной миграции (Кв) речных  
и поверхностно-болотных вод Восточной Сибири**  
(по И. Б. Никитиной)

Элементы	Коэффициент водной миграции		Элементы	Коэффициент водной миграции	
	речных вод	поверхностно-болотных вод		речных вод	поверхностно-болотных вод
Mo	4,0	4,6	Be	0,3	1,3
Cu	2,3	4,5	Co	0,3	1,4
Sr	2,1	3,7	Pb	0,3	1,4
Ni	3,5	2,8	Ti	0,1	0,3
Sn	1,3	2,2	Zr	0,3	0,9
La	0,8	1,6	V	0,1	0,8
Li	0,7	1,2			

В процессе водной миграции происходит закономерное перераспределение рассеянных элементов в серии элементарных ландшафтов, последовательно сменяющих один другой от водораздела к депрессиям рельефа. Наибольшая потеря элементов наблюдается в геохимически автономных ландшафтах, располагающихся на водораздельных пространствах. Вынесенные оттуда элементы поступают с поверхностными и грунтовыми водами в понижения и закрепляются в них. Так осуществляется однонаправленная связь элементарных ландшафтов, получившая название геохимического сопряжения. Это важное явление было открыто и впервые изучено Б. Б. Польшовым. Между двумя крайними положениями — автономного и геохимически подчиненного — эле-

ментарных ландшафтов располагается серия переходных, через которые идет миграция химических элементов, вынесенных с водораздельных площадей.

Хотя результаты геохимического сопряжения ландшафтов отражаются на всех их компонентах (водах, растительности, животных, почвах и почвообразующих породах), оно осуществляется в основном путем водной миграции элементов. Поэтому степень геохимической зависимости, подчиненности одних ландшафтов другим от водораздела к депрессии зависит от гидрологических особенностей местности. В гумидных условиях лесной зоны, где атмосферные осадки преобладают над испарением, уровень грунтовых вод в отрицательных элементах рельефа постоянен и располагается близко к поверхности. Глубина зеркала грунтовых вод, как правило, значительно меньше высоты капиллярного водоподъема. Ландшафты, находящиеся в понижениях рельефа, являются не только подчиненными, но и супераквальными. Значительную часть года они находятся в состоянии избыточного грунтового увлажнения, а их почвы испытывают больший или меньший дефицит кислорода. В них, с одной стороны, накапливается мертвое органическое вещество, а с другой — элементы, вынесенные из автономных и транзитных ландшафтов.

В геосистемах лесной зоны типичными подчиненными ландшафтами являются низинные болота. Наиболее характерные для лесной зоны миграционные формы, связанные с растворимым органическим веществом, достигают в условиях низинных болот наибольшей концентрации. Более 90% железа, близкие количества марганца, меди, цинка, никеля, хрома, ванадия в водах низинных болот присутствуют в форме растворимых металлоорганических соединений, частично трансформированных в скопления коллоидных размеров. Участие каждого рассеянного элемента в геохимическом сопряжении очень индивидуализировано и зависит от свойств их миграционных форм и конкретных ландшафтно-геохимических условий.

В целом в водах низинных болот концентрация большей части микроэлементов выше, чем в верховых. Это хорошо видно из сопоставления средних величин, рассчитанных по результатам многих анализов болотных вод центральной части Западно-Сибирской низменности (табл. 39).

Не только в воде, но и в торфе низинных болот содержится повышенное количество рассеянных элементов. Анализируя опубликованные данные, можно заключить, что в низинных торфяниках Карелии по сравнению с верховыми возрастает концентрация: марганца и цинка — примерно в 2 раза, кобальта — в 3—4, молибдена и меди — в 5—6 раз. В разных районах соотношение концентраций элементов в торфе низинных и верховых болот имеет свои особенности. В целом по мере уменьшения бореальности физико-географических условий по-

Таблица 39

Средняя концентрация рассеянных элементов в водах болот Западной Сибири (по С. Л. Шварцеву, 1978), мкг/л

Элементы	Воды верховых болот (24 пробы)	Воды низинных болот (41 проба)	Элементы	Воды верховых болот (24 пробы)	Воды низинных болот (41 проба)
Mn	41,9	52,5	Ti	2,65	1,10
Zn	5,73	9,86	Pb	0,60	0,89
Ba	11,5	9,23	Ni	0,66	0,72
Cu	0,55	1,20	V	0,10	0,19

вышается величина рН природных вод и уменьшается в них содержание растворимых органических соединений. Одновременно с этим снижается контрастность концентрации рассеянных металлов в низинных и верховых торфяниках.

Другим распространенным вариантом подчиненного элементарного ландшафта в лесной зоне служат речные поймы. Хотя основная масса взвесей и растворимых соединений, сносимых поверхностным и грунтовым стоком с водораздельных пространств в долины рек, удаляется за пределы района, часть продуктов смыва задерживается в поймах. При этом происходит дифференциация микроэлементов. В пойменных почвах рек лесной зоны задерживаются тяжелые металлы, а более подвижные (стронций, бор, литий, фтор) преимущественно вовлекаются в транзитную миграцию с речными водами и выносятся. В результате этого концентрация рассеянных металлов в почвах пойм заметно увеличивается по сравнению с почвами междуречных территорий (табл. 40).

Повышенная концентрация микроэлементов в почвах отражается на составе их в растительности. В фитомассе пойменных лугов коэффициенты биологического поглощения несколько выше, чем в травяном покрове водоразделов. Аккумуляция определенных микроэлементов в ландшафтах пойм хорошо выражена в долинах крупных рек: Волги, Оки, Дона, Оби.

На интенсивность перераспределения вещества между автономными и подчиненными ландшафтами и на

Таблица 40

Концентрация тяжелых металлов  
в почвах водораздельных площадей  
и пойм рек лесной зоны (по И. В. Якушевской, 1973)

Элементы	Псковская область			Мещера		
	Водо- раздел, 1·10 <sup>-4</sup> %	Пойма, 1·10 <sup>-4</sup> %	Контра- стность	Водо- раздел, 1·10 <sup>-4</sup> %	Пойма, 1·10 <sup>-4</sup> %	Контра- стность
Mn	1 359	4 115	3,0	990	2 100	2,1
V	52	116	2,2	43	60	1,4
Cr	67	125	1,9	49	180	3,7
Cu	11	21	1,9	14	21	1,5
Ni	13	50	3,8	5	15	3,0

контрастность концентрации элементов в условиях лесной зоны сильно влияют состав покровных отложений и рельеф водосборной площади. Присутствие обломков известняков в почвообразующих породах (например, в так называемой карбонатной морене, широко распространенной на Русской равнине) способствует закреплению микроэлементов на междуречных пространствах. В результате этого в пойменных почвах концентрация их может быть ниже, чем на водоразделах. Слабая дренированность водосборных территорий не только затрудняет сток, но и вызывает заболоченность, которая способствует задерживанию элементов на междуречьях и уменьшает контрастность геохимического сопряжения.

Изложенный в главе материал позволяет заключить, что при всем разнообразии физико-географических и геологических условий, типов почв, биогеохимической специфики отдельных растений и их ассоциаций в

ландшафтах лесной зоны имеются некоторые общие особенности геохимии рассеянных элементов. Главные из этих особенностей сводятся к следующему.

1. Уровни содержания элементов зависят от соотношения главных минералов-носителей: высокодисперсных компонентов и обломочного кварца и от концентрации в них микроэлементов. Перераспределение минералов-носителей в процессе переотложения рыхлого материала способствовало мозаичности концентрации на обширной территории лесной зоны.

2. Для биологического круговорота микроэлементов типична заторможенность из-за их длительного нахождения в мощной многолетней фитомассе лесов и связывания в составе мертвого органического вещества. Заторможенность для разных групп микроэлементов неодинакова. Она значительна для тяжелых металлов, но очень невелика для таких, как стронций. Интенсивность биологического поглощения соответствует глобальным закономерностям. Контрастность поглощения разных элементов уменьшается от темнохвойных лесов к широколиственным.

3. Распределение микроэлементов в почвах характеризуется сильной аккумуляцией в горизонте  $A_0$ , выносом из верхней части профиля и постепенным увеличением концентрации к почвообразующей породе. Возрастание концентрации в иллювиальных горизонтах разного происхождения невелико. Распределение подвижных форм отличается более интенсивной аккумуляцией в органических горизонтах. Степень дифференциации большей части элементов по профилю почв наибольшая в подзолах и последовательно уменьшается в дерново-подзолистых и серых лесных почвах.

4. Концентрация рассеянных элементов в поверхностных водах очень небольшая, ниже средних данных для речных вод мира. Для водной миграции микроэлементов наиболее важное значение имеют формы, связанные с органическими водорастворимыми соединениями и высокодисперсными (коллоидными) взвешьями. Эти формы играют важную, часто определяющую роль в обеспечении геохимического сопряжения ландшафтов лесной зоны. Вклад атмосферных осадков в баланс рассеянных элементов существен. Его относительное значение особенно ощутимо в бореальных ландшафтах с очень низкой минерализацией природных вод.

5. По мере уменьшения бореальности увеличивается концентрация микроэлементов в природных водах, уменьшается контрастность биологического поглощения разных групп и распределения отдельных элементов по почвенному профилю. Одновременно уменьшается относительное и абсолютное содержание форм, связанных с органическим веществом.

Отмеченные закономерности, распространяясь на всю лесную зону, приобретают индивидуальное выражение в каждом конкретном ландшафте.

## **РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СТЕПЯХ И ПУСТЫНЯХ УМЕРЕННОГО КЛИМАТА**

---

Общая площадь рассматриваемой территории около 11,5 млн. км<sup>2</sup>, или 7,75% всей суши, из которой немногим более половины занимают степные, а остальная территория представлена еще более засушливыми ландшафтами. Основную часть этой территории образуют внутриматериковые области Евразии и отчасти Северной Америки. Их физико-географические условия характеризуются ярко выраженной аридностью. Количество атмосферных осадков меньше величины максимально возможного испарения. Почвы промачиваются на небольшую глубину и обладают нейтральной и слабощелочной реакцией. Растительный покров образован травами, в которых по мере усиления засушливости увеличивается количество ксерофитных и эфемеровых форм.

### **Рассеянные элементы в почвообразующих породах аридных территорий**

В рыхлом покрове внетропических аридных районов преобладают лёссовые отложения. Классической областью их распространения является обширный аридный регион, ограниченный на севере зоной лесов, на юге — системой горных хребтов Средней Азии. Этот регион особенно интересен тем, что на его территории можно проследить особенности геохимии рассеянных элементов в степных, пустынных и переходных между ними условиях.

Нами было изучено распределение рассеянных элементов по основным компонентам лёссовидных отложений степной зоны Западной Сибири (Добровольский, 1967). Полученные результаты, отраженные в табл. 41, позволяют выявить главные закономерности. Распределение элементов неоднотипно. Бóльшая их часть имеет максимальную концентрацию в тяжелой фракции. Такими являются титан, марганец, барий и др. Однако, учитывая очень небольшое количество этой фракции (менее 1% всей

породы), нетрудно убедиться в том, что содержание большей части элементов определяется не тяжелыми минералами, а другими компонентами. Например, концентрация меди в тяжелой фракции лёссовидных отложений в среднем составляет  $51 \cdot 10^{-3}\%$ , а во всех других компонентах — на порядок меньше. Считая, что concentra-

Таблица 41

Концентрация рассеянных элементов в лёссовидных отложениях степной зоны Западной Сибири,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Элементы	Лёссовидные отложения (90 проб)	Обломочный кварц (6 проб)	Фракции		
			легкая (6 проб)	тяжелая (10 проб)	< 1 мкм (10 проб)
Ti	4 600	200	300	10 000	3 680
Mn	930	20	800	6 500	530
Ba	700	41	700	320	270
Sr	400	—	200	260	—
Zr	281	45	50	5 380	100
V	71	10	20	450	110
Cr	70	10	20	5 370	70
Zn	60	40	50	340	110
Cu	24	32	20	510	62
Pb	20	3	18	44	20
Ni	22	1	7	39	27
Co	6	2	9	26	7
Y	20	8	6	80	10
Yb	2	0,3	2	20	2
Nb	20	3	3	100	20
Ga	19	1	3	13	13
Sc	13	3	6	90	20
Mo	2	—	1	3	3
Sn	2	2	2	16	2

ция меди обусловлена минералами тяжелой фракции, можно ожидать, что при максимальном содержании тяжелой фракции (1%) меди в лёссовидных отложениях будет  $5,1 \cdot 10^{-4}\%$ . В действительности же концентрация этого металла в несколько раз больше:  $24 \cdot 10^{-4}\%$ . Это объясняется тем, что носителем основной массы меди являются высокодисперсные и обломочные силикаты, содержащие меди около  $60 \cdot 10^{-4}\%$  и составляющие значительную часть лёссовидных отложений.

В тяжелой фракции заключена основная часть лишь циркония и хрома. Носителями большей части элементов

служат обломочные и высокодисперсные силикаты. Основная масса одних связана в высокодисперсных компонентах (ванадий, никель, галлий), других — в мелкообломочных (барий, свинец). Особое положение занимает стронций, значительная часть которого связана с легкорастворимыми гипергенными новообразованиями и удалена при выделении фракций.

Статистическое распределение величин концентрации рассеянных элементов в лёссовидных отложениях неодинаково. Для некоторых элементов (например, меди) оно приближается к логарифмически-нормальному, для других (например, циркония) этот закон может применяться очень условно. Это связано с неодинаковым распределением рассеянных элементов по компонентам лёссовидных отложений. Носителем основной массы циркония служат тяжелые минералы, а большая часть меди связана с обломочными и высокодисперсными силикатами.

Содержание главных носителей микроэлементов в лёссовидных отложениях закономерно меняется от Западно-Сибирской низменности к Северо-Казахской возвышенности. В указанном направлении уменьшается содержание кварца и возрастает количество обломков полевых шпатов и слюдистых агрегатов. По этой причине, а также из-за геохимических особенностей Казахской провинции в лёссовидных отложениях возрастает концентрация ванадия, меди, свинца, молибдена, иттрия, иттербия, галлия, ниобия. Концентрация других элементов (хрома, никеля, кобальта) сохраняется примерно на том же уровне или уменьшается (как, например, циркония).

Близкое расположение к дневной поверхности метаморфических и магматических пород эпигерцинской Казахской платформы, неровный рельеф и меняющаяся мощность покрова рыхлых отложений способствуют пестроте их микроэлементарного состава на территории Казахстана по сравнению с междуречными пространствами степной зоны Западной Сибири и Европейской части СССР. Эта пестрота в значительной мере зависит от степени участия местных минералов-носителей в составе покровных отложений.

Не касаясь сложного вопроса генезиса лёссовидных отложений, отметим, что их главные компоненты испытали более или менее протяженный перенос и многократное переотложение. Поэтому они, как правило, имеют сильно

усредненный состав, характеризующий не данную точку, а район или даже провинцию. Но на участках выступов коренных пород рыхлый покров обогащается их обломками. Концентрация элементов в обломках местных пород влияет на усредненные уровни концентраций. В таких условиях для рассеянных элементов, содержащихся в породах фундамента, первостепенное значение имеют механические процессы.

Иная ситуация складывается на платообразных участках, где залегает сравнительно мощный покров лёссовидных отложений, состоящих из дальнепринесенного (аллохтонного) материала. В этих условиях процессы механического рассеяния минералов-носителей из пород фундамента подавлены, а рассеяние микроэлементов осуществляется в результате различных эпигенетических процессов. Для аккумуляции элементов важное значение имеет их сорбция высокодисперсными минералами. В итоге на междуречных пространствах Казахского мелкосопочника образовались две главные геохимические обстановки: первая — преимущественно механического рассеяния микроэлементов коренных пород, приуроченная к выступам плотного фундамента (сопкам), и вторая — преимущественно эпигенетического рассеяния, занимающая площадь платообразных участков. Третья обстановка сложилась в депрессиях рельефа, где геохимические особенности фундамента экранированы мощными глинистыми делювиальными накоплениями, образованными в процессе планации поверхности. Здесь могут накапливаться некоторые микроэлементы (бор, стронций, молибден, медь и др.) под влиянием стока поверхностных вод.

Уровни концентрации рассеянных элементов в лёссовидных суглинках лесостепных и степных ландшафтов Европейской части СССР близки к приведенным данным для Западной Сибири и Северного Казахстана. Главными носителями микроэлементов являются мелкообломочные и высокодисперсные частицы, тяжелые минералы играют подчиненную роль (табл. 42). Значительно сильнее выражены различия в аллювии.

Отложения крупных рек степной зоны Казахстана и Западной Сибири характеризуются накоплением таких носителей микроэлементов, как полевые шпаты, слюды, обломки коренных пород. Их содержание значительно выше, чем в аллювии рек Русской равнины. Отношение

Средняя концентрация рассеянных элементов  
в лёссовидных суглинках северостепных ландшафтов  
Русской равнины,  $1 \cdot 10^{-4} \%$

Элементы	Приволжская возвышенность		Среднерусская возвышенность	
	лёссовидные суглинки (32 пробы)	фракция <1 мкм (4 пробы)	лёссовидные суглинки (20 проб)	фракция <1 мкм (6 проб)
Ti	4 810	6 250	6 700	10 000
Mn	760	1 000	600	927
Sr	670	—	356	—
Ba	440	—	244	364
Zr	300	300	472	232
V	100	100	122	200
Cr	30	30	98	109
Pb	40	45	31	132
Cu	64	60	22	46
Ni	53	100	20	83

кварца к обломкам пород и силикатов в песчано-алевритовых фракциях крупных рек степной зоны Русской равнины обычно больше 100, в то время как для рек Казахстана это отношение значительно меньше. Обилие обломочного кварца способствует пониженной концентрации микроэлементов в аллювии. В результате в песчаном аллювии Русской равнины по сравнению с лёссовидными отложениями, покрывающими междуречные пространства, в 2—3 раза меньше хрома, ванадия, свинца, меди. Это наглядно отражается при сопоставлении кривых кларков концентрации аллювиальных и лёссовидных отложений одного и того же района (рис. 27). Таковы главные черты содержания и распределения микроэлементов в рыхлом покрове степной зоны. В более засушливых условиях имеются свои особенности. Рассмотрим их на примере пустынных и полупустынных районов Казахстана и Средней Азии. На этой территории наибольшую площадь занимают денудационные и цокольные равнины, поверхность которых покрыта маломощными, часто щебнистыми лёссовыми отложениями. Основными носителями микроэлементов в этих отложениях служат алевритовые частицы, содержание глинистых минералов обычно менее 10%. На юге Казахстана среди алевритовых частиц обломки силикатных пород и полевых шпатов преобладают над кварцем,

на территории закаспийских пустынь (Устюрта и др.) — больше кварца.

По мере уменьшения атмосферных осадков в пределах аридной зоны в рыхлом покрове нарастает содержание водно-растворимых соединений, в том числе водно-

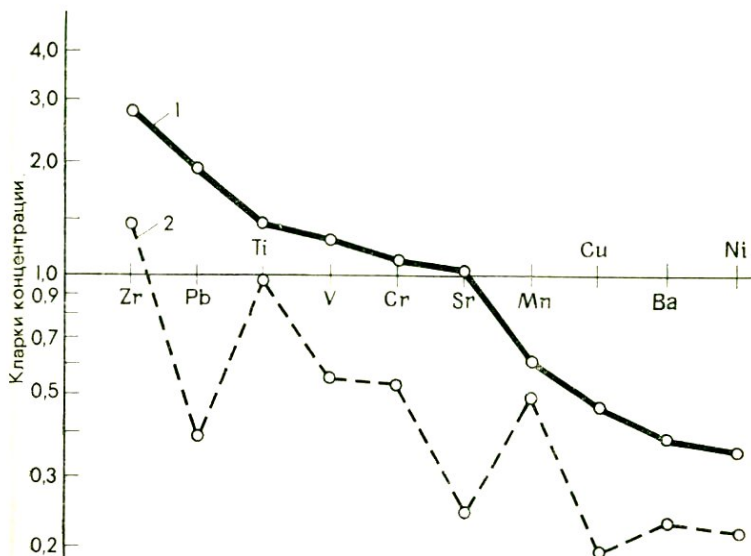


Рис. 27. Кривые кларков концентрации рассеянных элементов в лёссовидных суглинках (1) и древнеаллювиальных песках (2) Среднерусской возвышенности

растворимых форм рассеянных элементов. Концентрация разных элементов меняется при этом очень неодинаково. Например, концентрация марганца, меди и стронция в сухом остатке водной вытяжки из лёссовидных отложений на крайнем юге лесной зоны Русской равнины (Среднерусская возвышенность) равна соответственно:  $600$ ,  $50$  и  $100 \cdot 10^{-4} \%$ . В пустынных ландшафтах Южного Казахстана (южное Прибалхашье) концентрация этих элементов равна  $51$ ,  $36$  и  $2000 \cdot 10^{-4} \%$ , а в экстрааридных условиях Устюрта —  $21$ ,  $29$  и  $4210 \cdot 10^{-4} \%$ . Следовательно, с усилением аридности концентрация водно-растворимых форм марганца уменьшается в несколько десятков раз, меди — примерно в  $1,5$ — $2$  раза, а концентрация

водно-растворимых форм стронция увеличивается в сотни раз.

Как видно из наших данных, обобщенных в табл. 43, наибольшая концентрация водно-растворимых форм в лёссовидных отложениях пустынной зоны типична для стронция. Его в сухом остатке водной вытяжки в 3 ра-

Таблица 43

**Концентрация рассеянных элементов  
в лёссовидных отложениях пустынной зоны,  $1 \cdot 10^{-4}\%$**

Элементы	Юго-западное Прибалхашье			Устьурт		
	лёссовидные отложения (50 проб)	фракция <1 мкм (10 проб)	сухой остаток водной вытяжки (10 проб)	лёссовидные отложения (50 проб)	фракция <1 мкм (10 проб)	сухой остаток водной вытяжки (10 проб)
Ti	2 260	1 170	67	840	1 570	61
Mn	780	730	51	360	730	21
Sr	940	750	2 000	3 790	1 000	4 210
Ba	890	430	300	250	80	—
Zr	88	41	10	129	85	10
V	97	117	20	100	100	29
Cr	65	93	50	45	70	—
Pb	125	150	50	50	75	—
Cu	49	70	36	23	100	29
Ga	62	54	5	16	93	10
Yb	23	15	—	17	8	—
Ni	20	21	11	8	33	8
Co	14	12	5	5	10	5
Mo	6	8	19	5	10	17
Sn	6	6	—	5	8	—

за больше, чем в общей массе отложений. Если рассчитать интенсивность концентрирования, равную отношению концентраций в сухом остатке водной вытяжки и отложениях, то обнаруживается, что столь же велика относительная аккумуляция водно-растворимых форм молибдена.

При расчете баланса рассеянных элементов в веществе лёссовидных отложений юго-западного Прибалхашья нами обнаружено, что около 90% общего количества каждого элемента находится в обломочной части этих отложений. Менее 10% общего количества элементов связано с высокодисперсным веществом (частицы менее 1 мкм). Водно-растворимые формы большинства

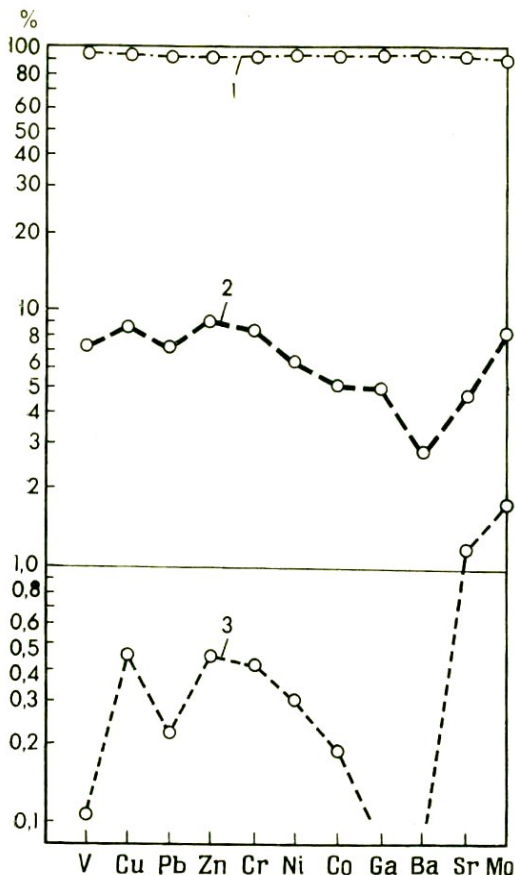


Рис. 28. Соотношение различных форм нахождения рассеянных элементов в покровных лёссовидных отложениях юго-западного Прибалхашья в процентах от валового количества каждого элемента:

1 — формы, связанные с обломочной массой; 2 — формы, связанные с тонкодисперсной массой; 3 — водно-растворимые формы

микроэлементов составляют десятые доли процента от их общего количества. Только водоподвижные формы стронция, молибдена, бора составляют 1—2% (рис. 28).

Носители микроэлементов, входящие в лёссовидные отложения, представлены обломками местных пород и

частицами, принесенными издалека. Их соотношение можно определить на столовых плато, цоколь которых сложен известняками, а маломощный рыхлый покров имеет силикатно-кварцевый состав. С этой целью автор изучил лёссовидные отложения, покрывающие плато Устюрт (Добровольский, 1962). Оказалось, что частицы крупнее 0,2 мм состоят преимущественно из окатанных обломков местных известняков, а более мелкие — из кварца, полевых шпатов и других минералов, отсутствующих в коренных породах и, по-видимому, принесенных извне через атмосферу. Они составляют от 60% и более всей массы отложений и определяют основные черты их микроэлементарного состава. Таким образом, главная составляющая лёссовидных отложений способствует выравниванию концентраций рассеянных элементов на всей территории аридной зоны. В то же время обломки местных пород являются носителями определенных элементов и влияют на их концентрацию в покровных отложениях данного района.

Состав почвенно-гипергенных новообразований аридных и гумидных ландшафтов принципиально различается. Если для лесной зоны типичны железистоокисные и марганцевые новообразования, то в аридной зоне распространены карбонатные, гипсовые и отчасти хлоридные. Концентрация рассеянных элементов в каждой группе новообразований имеет свои особенности. В лесостепных и степных ландшафтах формируются главным образом карбонатные новообразования. Они представлены налетами, мучнистыми скоплениями и плотными стяжениями, состоящими из очень мелких кристаллов кальцита (0,005—0,02 мм). Конкреции имеют метаколлоидную микротекстуру. Карбонатные конкреции развиваются так же, как железомарганцевые, метасоматически замещая тонкодисперсное вещество рыхлых отложений и корродируя более крупные обломки кварца и других минералов. Коллоидными и метасоматическими процессами обусловлена примесь многих рассеянных элементов. Обычно их концентрация, за исключением стронция, ниже, чем во вмещающих породах. В пределах ореолов рассеяния месторождений некоторых руд в карбонатных новообразованиях аккумулируются отдельные металлы.

Для ландшафтов сухих степей и пустынь типичны новообразования гипса. Он присутствует в виде мелких изолированных кристаллов, рыхлых скоплений, друз и

небольших конкреций. Новообразования гипса формируются в результате нормальной кристаллизации из водно-ионных растворов. Каких-либо следов метасоматических и коллоидных явлений не обнаружено. В результате в гипсовых новообразованиях концентрация почти всех рассеянных элементов очень низкая. Только лишь стронций активно аккумулируется. Именно в гипсовых новообразованиях пустынной зоны концентрация этого элемента достигает наибольших значений (0,2—0,3%).

Водно-растворимые сульфатно-хлоридные новообразования представлены тенардитом, галитом и некоторыми другими минералами. Все они — типичные соли, выпадающие в процессе испарительной кристаллизации. Как правило, содержание рассеянных элементов, за исключением бора и лития, в этих новообразованиях значительно ниже, чем в почвообразующих породах.

Приведенные данные показывают, что микроэлементарный состав рыхлых отложений, на которых формируются ландшафты степей и пустынь, обладает некоторыми общими чертами. В первую очередь это относится к формам рассеянных элементов, типичных для аридной зоны. Влияние местных факторов сказывается на колебании концентрации отдельных элементов. Наиболее выразительны концентрации стронция, которые возрастают с усилением аридности.

Характерная особенность аридной зоны, заслуживающая специального упоминания, — присутствие реликтовых гипергенных образований и с ними связанных рассеянных элементов. На площади степных ландшафтов Восточной Европы сохранились переотложенные красноцветные образования неогенового возраста. В пустынях Средней Азии и Казахстане имеются остатки мощных гидрогенных новообразований гипса и карбонатов. В реликтовом гипсе шестоватой структуры установлена максимальная концентрация стронция — в среднем 0,5%. Столь высокое содержание этого элемента обусловило наряду с его рассеянным состоянием образование самостоятельной минералогической формы в виде сульфата стронция — целестина.

## Биологический круговорот рассеянных элементов в аридных ландшафтах

Естественный растительный покров аридной территории образован разными травянистыми ассоциациями. В хорошо увлажненных районах распространены луговые разнотравные степи, чередующиеся с участками лиственных лесов. С усилением континентальности климата луговые степи сменяются разнотравно-типчаково-ковыльными и типчаково-ковыльными. На большей части аридной зоны естественная растительность уничтожена в результате хозяйственной деятельности населения и заменена вторичной, или культурной. Годовому количеству атмосферных осадков около 350 мм и меньше соответствуют сухие степи: полынно-типчаково-ковыльные и полынно-типчаковые. По мере усиления аридности относительное содержание полукустарничков, главным образом полыней, увеличивается. В полупустынных и пустынных районах к ним добавляется солянковая растительность.

Величина фитомассы аридных ландшафтов значительно уступает лесным и составляет в степях от 1000 до 2500 т/км<sup>2</sup> сухого органического вещества, а в пустынях — около 400 т/км<sup>2</sup> и меньше. Суммарная масса растительности аридной территории суббореального и бореального пояса в 10—20 раз меньше лесной.

Общая биогеохимическая особенность всех разнообразных типов растительности степей и пустынь — высокая степень участия в биологическом круговороте химических элементов, содержащихся в фитомассе. Зольность растений засушливых ландшафтов примерно в 2 раза выше, чем гумидных. В силу этих причин, хотя фитомасса аридных ландшафтов на один-два математических порядка меньше лесных, величина биологического круговорота в тех и других вполне соизмерима, а в луговых степях она даже больше.

Содержание зольных элементов в фитомассе луговых степей около 90, сухих степей — 25, полукустарничковых пустынь типа Устюрта — 10 т/км<sup>2</sup> (Родин, Базилевич, 1965). Годовой захват элементов растительностью соответственно равен примерно 50, 10 и 4 т/км<sup>2</sup>. Используя прием, примененный в главе V, мы рассчитали условно-нормативные величины содержания микроэлементов в фитомассе аридных ландшафтов и их участие в биологи-

ческом круговороте. В конкретных ландшафтах под влиянием местных геохимических условий концентрация элементов в растениях и, следовательно, их количество, вовлекаемое в биологический круговорот, могут сильно отклоняться от рассчитанных. Например, содержание селена в растительности некоторых засушливых районов США (плато Колорадо) таково, что кормовые травы оказываются ядовитыми для скота. В областях активной вулканической деятельности аридные условия способствуют активному накоплению фтора и некоторых других элементов. В подобных случаях в биологическом круговороте участвуют значительно большие массы элементов, чем это указано в табл. 44. В большем количестве мигрирует также стронций, концентрация которого в золе растительности аридных ландшафтов значительно выше, чем для растительности суши в целом.

Несмотря на сильную осредненность величин, условно-нормативные показатели позволяют выявить главные особенности геохимии биологического круговорота в аридных ландшафтах. Эти особенности сводятся к следующему. Во-первых, если в лесных фитоценозах количество микроэлементов, ежегодно вовлекаемое в биологический круговорот, составляет примерно 4—10% от суммарного содержания в биомассе, то в степных и пустынных — около 40—50%. Во-вторых, напряженная деятельность микроорганизмов обеспечивает очень быстрое преобразование продуктов опада. Количество мертвого органического вещества на поверхности почвы очень невелико и не может служить аккумулятором микроэлементов. Быстрая биологическая оборачиваемость микроэлементов, отсутствие их задержки как в живой фитомассе, так и в мертвом органическом веществе на поверхности почвы, резко отличают геохимию аридных ландшафтов от гумидных.

В результате проведенных исследований можно считать, что степные растения обладают хорошо выраженными индивидуальными биогеохимическими особенностями. В качестве примера в табл. 45 приведены данные М. Д. Скарлыгиной-Уфимцевой, В. Б. Черняхова, Г. А. Березкиной (1976) о концентрации микроэлементов в типичных растениях степной зоны: злаках, полынях и представителях разнотравья. Участок отбора образцов — мелкосопочная денудационная поверхность, покрытая маломощными щебнистыми плейстоценовыми

**Условно-нормативное содержание рассеянных элементов  
в фитомассе и годовом биологическом круговороте  
в растительности степей и пустынь умеренного климата, кг/км<sup>2</sup>**

Элементы	Содержание в фитомассе			Годовой захват растительностью		
	северная луговая степь	сухая степь	пустыня полукус- тарнич- ковая	северная луговая степь	сухая степь	пустыня полукус- тарнич- ковая
Mn	432	120	48	240,0	48,0	19,0
Zn	90	25	10	50,0	10,0	4,0
Sr	72	20	8	40,0	8,0	3,2
Ti	58,5	16,3	6,5	32,5	6,5	2,6
B	45,0	12,5	5,0	25,0	5,0	2,0
Ba	40,5	11,3	4,5	22,5	4,5	1,8
Cu	18,0	5	2,0	10,0	2,0	0,8
Zr	13,5	3,8	1,5	7,5	1,5	0,6
Rb	9,0	2,5	1,0	5,0	1,0	0,4
Br	7,2	2,0	0,8	4,0	0,8	0,3
F	6,3	1,8	0,7	3,5	0,7	0,3
Pb	4,5	1,3	0,5	2,5	0,5	0,2
Ni	3,6	1,0	0,4	2,0	0,4	0,16
Cr	3,2	0,9	0,35	1,8	0,35	0,14
V	2,7	0,8	0,30	1,5	0,30	0,12
Li	2,7	0,8	0,3	1,5	0,30	0,12
Co	1,8	0,5	0,2	1,0	0,20	0,08
Y	1,4	0,4	0,15	0,7	0,15	0,06
Mo	1,1	0,3	0,12	0,6	0,12	0,048
J	0,5	0,15	0,06	0,3	0,06	0,024
Sn	0,45	0,13	0,05	0,25	0,05	0,02
As	0,27	0,08	0,03	0,15	0,03	0,012
Cs	0,27	0,08	0,03	0,15	0,03	0,012
Be	0,18	0,05	0,02	0,10	0,02	0,008
Ga	0,09	0,03	0,01	0,05	0,01	0,004
Se	0,09	0,03	0,01	0,05	0,01	0,004
Ag	0,054	0,015	0,006	0,03	0,006	0,0024
U	0,036	0,010	0,004	0,02	0,004	0,0016
Hg	0,023	0,006	0,0025	0,013	0,0025	0,0010
Sb	0,009	0,003	0,001	0,005	0,001	0,0004
Cd	0,009	0,003	0,001	0,005	0,001	0,0004

отложениями. Количество осадков — 380 мм в год, годовая испаряемость в 2 раза превышает эту величину. Образцы отобраны в пределах распространения однотипных коренных пород — вулканитов кислого состава.

Несмотря на одинаковые условия, разные растения аккумулируют микроэлементы по-разному. В ковыле (*Stipa rubens*) установлены наибольшие концентрации марганца и свинца; в типчаке (*Festuca sulcata*) — тита-

Таблица 45

Концентрация микроэлементов в золе листьев степных растений Южного Урала,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Элемент	Ковыль	Типчак	Мятлик	Полынь	Вероника
Mn	1 650,0	450,0	225	975,0	650,0
Ti	250,0	934,0	265,0	242,0	900,0
Sr	200,0	131,0	141,0	404,0	250,0
Ba	215,0	210,0	—	47,0	35,0
Zn	750,0	278,0	150,0	273,0	550,0
Pb	110,0	94,0	41,6	33,0	110,0
Cu	35,0	26,0	28,0	175,0	40,0
V	20,0	21,0	15,0	20,0	—
Ni	8,0	14,1	13,3	9,5	16,5
Ag	0,6	0,4	0,4	0,4	—

на и цинка, в полыни (*Artemisia marschalliana*) — меди, в веронике (*Veronica incana*) — никеля. Биогеохимические особенности изученных растений, характерные для данного участка, в других ландшафтно-геохимических условиях соответственно изменяются. Вариации концентраций весьма значительны. Обнаружены случаи нормального, логнормального и сложного распределения.

Для оценки суммарного эффекта геохимической деятельности растительного покрова большой интерес представляет микроэлементарный состав не отдельных родов, а групп, образующих основную массу растительности степей. Такими группами являются злаки, бобовые и разнотравье. Каждая из них различается уровнями концентрации. При изучении состава этих групп в степной зоне Среднерусской возвышенности Л. Е. Савельева (1979) установила, что в злаках больше титана, меди, ванадия, никеля, в разнотравье — свинца и бария, в бобовых — стронция (табл. 46).

Концентрация многих микроэлементов в корнях и надземной части травянистой растительности неодинакова. Данные Л. Е. Савельевой (1979) свидетельствуют о том, что в корневой массе трав степной зоны Среднерусской возвышенности концентрация всех тяжелых металлов, за исключением меди, выше, чем в надземных органах. В условиях ореолов рудных месторождений, наоборот, более высокая концентрация многих металлов (меди, молибдена, серебра, свинца) чаще бывает в надземных органах.

Таблица 46

Концентрация микроэлементов в золе основных групп растений степной зоны Среднерусской возвышенности,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Элементы	Бобовые (клевер)	Злаки	Разнотравье	Элементы	Бобовые (клевер)	Злаки	Разнотравье
Ti	203,6	627,8	490,6	Ni	20,5	35,0	26,1
Mn	550,0	1 092,3	1 093,3	Pb	14,6	19,2	20,9
Sr	1 616,7	458,8	971,4	Zr	10,0	13,6	20,0
Ba	341,7	255,0	792,9	V	9,1	50,6	31,4

По мере усиления аридности в растительном покрове степей постепенно сокращаются и исчезают представители разнотравья, в сухих степях уменьшается количество злаков и возрастает удельное значение ксерофильных полукустарничков, появляются растения-солянки. Одновременно увеличивается зольность растений. Это обусловлено не только более высокой концентрацией главных зольных элементов в тканях, но также и налетом тонкой пыли, которая неотделима от растений. В луговых степях зольность надземной части трав меньше, чем их корней, в засушливых степях примерно одинакова, а в пустынях зольность корней меньше, чем надземных органов. В частности, зольность корневой и надземной части полыней в степях Южного Урала и Северного Казахстана около 7—10%, в закаспийских пустынях надземная масса имеет зольность 12—16%, а корни — 8—9%. У солянок эта разница еще более контрастна. Отметим, что высокая зольность не влечет за собой поднятия уровней концентрации микроэлементов.

В пустынях так же, как и в степях, растения четко проявляют свою биогеохимическую индивидуальность. Автор изучил распределение микроэлементов в растительном покрове Устюрта (Добровольский, 1961). В основе его главную роль играют полынь (*Artemisia terrae albae*) и биюргун (*Anabasis salsa*). На щебнистых участках развиты заросли боялыча (*Salsola anbuscula*). Наиболее высокая концентрация большинства элементов обнаружена в полыни, хотя количество зольных элементов (главным образом водно-растворимых солей) в биюргуне в 2 раза выше. Только стронций образует повышенные концентрации в солянках. Интересно, что в корнях как полыни, так и биюргуна установлена более высокая концентрация марганца, меди, молибдена, стронция — элементов, принимающих весьма активное участие в биологической миграции. В надземной части больше титана, ванадия, циркония, слабо участвующих в биологической миграции. Возможно, что их присутствие частично обусловлено тонкой силикатной пылью, о которой говорилось выше.

В связи с пестротой концентраций микроэлементов в растениях аридных биоценозов интересно, какова же интенсивность их биологического поглощения. Расчеты коэффициентов биологического поглощения (Кб) показывают, что в степной и пустынной растительности в равной мере сказывается действие общих биогеохимических закономерностей. Наиболее активно вовлекаются в биологический круговорот стронций, медь, молибден, цинк. Величина их Кб устойчиво превышает 1. Очень слабо поглощаются титан, цирконий, ванадий. Величина их Кб часто опускается ниже 0,1.

Графики, характеризующие интенсивность биологического поглощения элементов степной и пустынной растительностью, приведены на рис. 29 и 30. Общее увеличение концентрации зольных элементов в растениях при переходе от степных ландшафтов к пустынным не меняет соотношения величин Кб микроэлементов.

### **Микроэлементы в почвах аридной зоны**

В почвах засушливых ландшафтов преобразование мертвого органического вещества происходит очень быстро. Значительная часть продуктов отмирания травянистой растительности остается в почве, а не скапли-

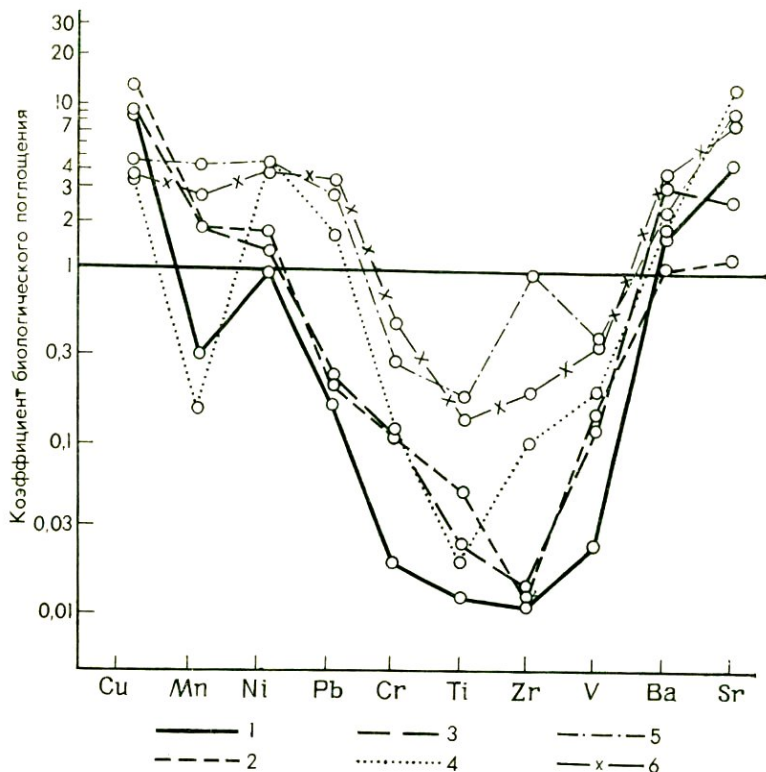


Рис. 29. Коэффициенты биологического поглощения рассеянных элементов степной растительностью Среднерусской возвышенности (Л. Е. Савельева, 1979)

Надземные части: 1 — клевер; 2 — злаки; 3 — разнотравье; корни: 4 — клевер; 5 — злаки; 6 — разнотравье

вается на ее поверхности. Непромывной водный режим почв способствует накоплению солей, насыщению высокодисперсной массы почв катионами, нейтральной или щелочной реакции. Перечисленные факторы сильно влияют на общую геохимическую обстановку в почвах, на состояние и поведение в них рассеянных элементов.

Характерная черта автоморфных почв степных ландшафтов (черноземов и каштановых) — более или менее равномерное распределение валового содержания микроэлементов по профилю. В то же время в отдельно взятых разрезах почв нередко обнаруживаются плохо

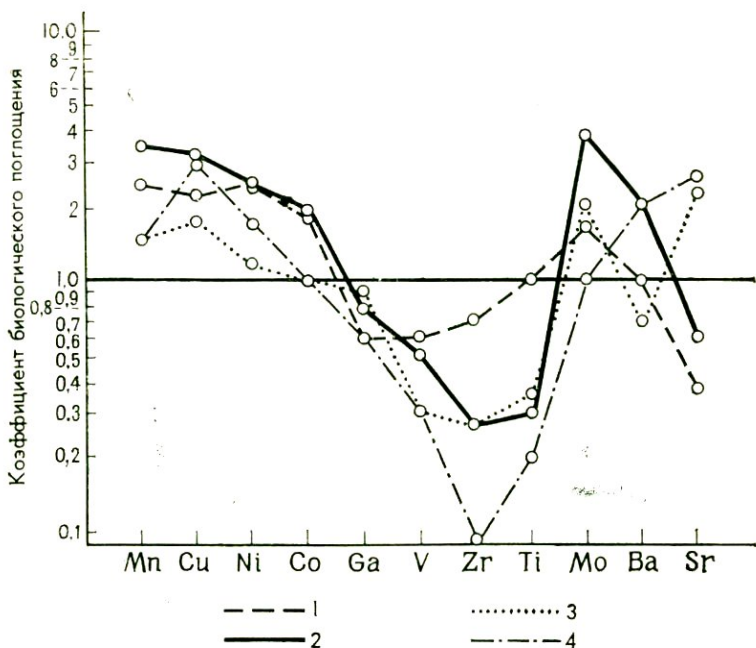


Рис. 30. Коэффициенты биологического поглощения рассеянных элементов растительностью Устьурта:  
 1 — полынь (подземная часть); 2 — полынь (корни); 3 — биюргун (подземная часть); 4 — биюргун (корни)

согласующиеся результаты. Это связано главным образом с изменением состава почвообразующих пород по вертикали, что затрудняет оценку перераспределения элементов под влиянием почвообразования. Чтобы установить истинную картину, можно использовать два приема. Первый заключается в обобщении данных по отдельным генетическим горизонтам почвы и получения средних величин, которые нивелируют отдельные отклонения. Второй предусматривает определение одной или нескольких форм, которые наиболее контрастно отражают дифференциацию элемента в данной почве.

Для иллюстрации первого приема мы использовали данные Б. Ф. Мицкевича (1971) и Н. С. Касимова (1972) и сопоставили обобщенные результаты изучения микроэлементарного состава черноземов, сформированных на лёссовидных суглинках Украинского щита и Ка-

захской эпигерцинской платформы (табл. 47). В почвах того и другого района концентрация некоторых элементов возрастает в гумусовом горизонте, причем по профилю меняется без резких колебаний. Вместе с тем микроэлементарный состав черноземов хорошо отражает провинциально-геохимические особенности районов, проявляющиеся в более высокой концентрации тяжелых

**Таблица 47**

**Микроэлементы в степных почвах,  $1 \cdot 10^{-4}\%$**

Элементы	Украина			Южный Казахстан		
	обыкновенный чернозем, генетические горизонты			южный чернозем, генетические горизонты		
	А	В	С	А	В	С
Mn	600	680	550	620	430	480
Zr	370	330	330	180	140	130
Sr	350	300	300	60	130	150
Ba	200	200	200	480	550	550
Cr	70	72	60	100	110	120
V	65	64	60	100	90	100
Zn	63	30	50	150	120	120
Pb	9	9	10	11	10	10
Cu	8	9	16	60	53	60
Ni	22	19	20	45	40	40
Co	8	5	7	18	15	15
Ga	15	13	10	12	12	12
Y	20	18	—	85	40	44

металлов в почвах Северного Казахстана, а циркония— в почвах Украины.

Для специальных целей в геохимии применяется экстракция из почвы нормальной соляной кислотой, в которой определяется содержание микроэлементов. Экстракция извлекает сразу несколько разных форм, которые условно называются подвижными. На рис. 31 показано распределение подвижных форм свинца и меди по профилю типичного чернозема Центрально-черноземного заповедника «Стрелецкая степь». Хорошо видно, что концентрация форм металлов, извлекаемых соляной кислотой, плавно возрастает от почвообразующей породы к верхнему горизонту чернозема. Параллельно увеличивается содержание почвенного гумуса.

Результаты детальных исследований позволили установить формы, в которых микроэлементы находятся в

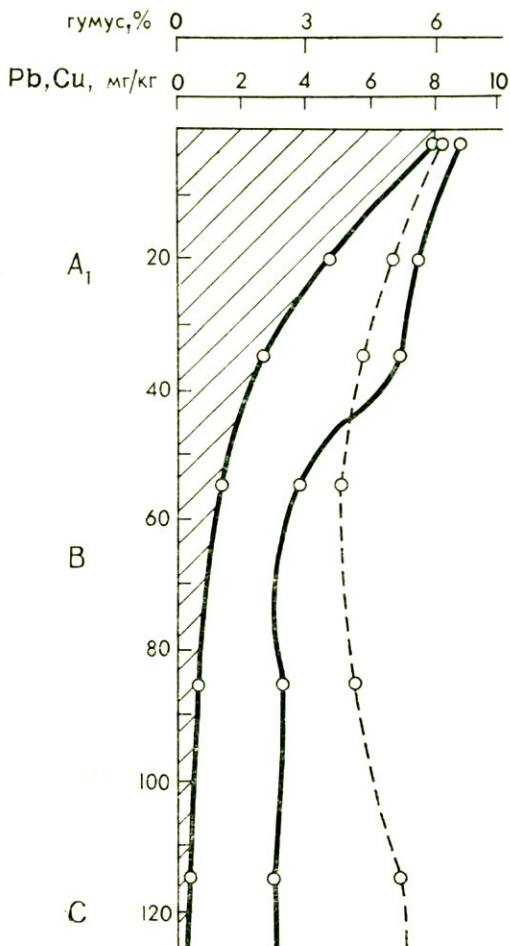


Рис. 31. Распределение гумуса и форм свинца и меди, извлекаемых однонормальной HCl, по профилю типичного чернозема (Л. Е. Савельева, 1979):

свинец — пунктир; медь — сплошная линия

черноземах и каштановых почвах. Известно, что почвы степных ландшафтов отличаются большим содержанием гумуса, в составе которого преобладают высокополимеризованные гуминовые кислоты и их соли. Гуминовые кислоты образуют комплексные соединения с тяжелыми

металлами и некоторыми другими элементами. Насыщенность степных почв кальцием способствует прочной коагулированности не только гумусовых соединений, но и дисперсных минеральных частиц, которые образуют устойчивые гумусово-глинистые агрегаты. В этих условиях затруднена подвижность тех микроэлементов, которые активно мигрировали в лесных почвах. Если верхняя часть профиля лесных почв заметно обеднена

Таблица 48

Распределение кобальта и его главных форм по профилю степных почв (по данным Н. Г. Зырина и А. А. Титовой, 1979)

Генетические горизонты	Валовое содержание, мг/кг		Формы в % от валового содержания, связанные					
			с гумусом		с глинистым веществом		с карбонатами	
	1	2	1	2	1	2	1	2
А	9,2	11,3	30,4	25,7	43,5	49,5	—	—
Б	9,4	10,4	22,2	14,4	48,0	43,3	—	11,5
С	8,5	9,4	4,7	5,3	61,2	60,7	10,9	6,4

1 — типичный мощный тяжелосуглинистый чернозем на лёссовидном суглинке; 2 — темно-каштановая тяжелосуглинистая почва на лёссовидном суглинке.

тяжелыми металлами, то в степных почвах имеет место обратное явление.

Большая часть массы микроэлементов прочно связана с высокодисперсными частицами, меньшая — с органическим веществом, содержание обменных и воднорастворимых форм меньше 1% от общего содержания элемента в почве. Конечно, соотношение форм у разных микроэлементов неодинаково. Н. А. Чеботарева показала, что до 70% меди и не более 50% свинца связано с глинистой массой почвы. Особые формы микроэлементов, встречающиеся только в почвах аридной зоны, связаны с карбонатными, гипсовыми, воднорастворимыми сульфатно-хлоридными новообразованиями.

В качестве примера в табл. 48 показано, как меняется по профилю черноземов и каштановых почв не только валовое содержание кобальта, но и концентрация его главных форм. Отметим, что изученные почвы

расположены в пределах заповедных территорий и никогда не подвергались земледельческому использованию. Мощный чернозем взят на территории центрально-черноземного заповедника «Стрелецкая степь», а темно-каштановая почва — на территории заповедника Аскания-Нова.

В балансе разных форм микроэлементов важную роль играют те из них, которые связаны с гуминовыми кислотами. И. З. Рабинович (1969) изучил состав гуминовых кислот в черноземах Молдавии и обнаружил, что в их золе содержится цинка в 22 раза больше, чем в почве, свинца — в 24, кобальта — в 35, ванадия — в 60 раз больше. Уменьшение гумуса в почвах, происходящее при переходе от степных ландшафтов к сухим степям, сопровождается понижением концентрации микроэлементов. В южных районах Западной Сибири переход от черноземов к каштановым почвам сопровождается выдержанным снижением средних величин концентраций меди от 30,2 до 20,5; молибдена — от 1,72 до 1,05; бора — от 41,4 до  $28,4 \cdot 10^{-4}\%$  (Ильин, 1970).

Еще сильнее уменьшается содержание форм, связанных с органическим веществом, в серо-бурых почвах пустынной зоны. Очень небольшое (не более 1%) содержание гумуса и постоянное присутствие воднорастворимых солей — характерные признаки рассматриваемых почв. Строение их профиля своеобразно. В качестве примера рассмотрим почвы одного из наиболее экстраридных районов закаспийских пустынь — Устюрта. Почвы сформированы на маломощных лёссовидных отложениях, залегающих на денудированной поверхности известняков и мергелей миоценового возраста. В почвенном покрове района преобладают серо-бурые почвы в различной степени засоленные. Степень засоленности отражается на составе растительности. На солончаковых разностях серо-бурых почв преобладают растения-солянки (биюргун), на незасоленных — полыни. Строение этих почв следующее.

На поверхности располагается корка с характерными округлыми порами, растрескавшаяся на полигональные отдельности и имеющая мощность от 3—4 до 6—7 см. Ниже находится светло-серый рыхлый гумусовый горизонт мощностью от 8 до 15 см. Под ним располагается уплотненный горизонт бурого цвета с обильными дисперсными выделениями карбонатов, иногда образуя-

ших плохо выраженные скопления. В нижней части профиля — гипсовый горизонт: рыхлый, сыпучий, переполненный мелкими изометричными кристалликами гипса. Мощность этого горизонта ограничена лёссовидными отложениями и обычно составляет от 20 до 50 см. Таким образом, толща почвообразующих пород полностью охвачена почвообразованием и включена в профиль серо-бурых почв.

Между современной почвой, сформированной на лёссовидном покрове, и поверхностью коренных известняков располагается реликтовый горизонт «шестоватого» гипса, состоящий из вертикально ориентированных игольчатых кристаллов. Его мощность колеблется от 10 см до 2 м, на отдельных участках он отсутствует. Шестоватый гипс встречается во многих районах пустынной зоны и представляет собой реликт плиоцен-нижнеплейстоценовой гидроморфной коры, весьма распространенной в аридных субтропических районах.

**Таблица 49**

**Распределение микроэлементов по профилю  
серо-бурых почв Устюрта,  $1 \cdot 10^{-4}\%$**

Элементы	Генетические горизонты											
	поверхностная корка		гумусовый		уплотненный		гилсовый		шестоватый гипс		эоценовые известняки	
	1*	2*	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Ti	900	233	600	410	650	331	570	6	167	5	210	4
Mn	700	520	610	400	400	100	340	8	66	17	167	5
V	130	38	140	45	170	64	89	11	23	5	16	5
Cr	42	4	41	4	43	4	44	5	4	—	4	—
Pb	80	100	64	50	55	50	65	—	—	—	42	—
Cu	38	47	36	60	28	49	21	18	15	14	21	28
Ni	10	11	10	21	8	14	9	10	7	7	5	—
Co	5	7	7	10	6	7	6	5	—	—	—	—
Zr	70	37	56	70	35	38	90	—	10	—	18	—
Ga	18	10	16	50	9	18	13	—	7	—	10	—
Y	44	40	43	50	40	45	40	—	10	—	—	—
Mo	5	7	5	7	5	19	5	10	—	5	—	7
Sr	660	3 210	710	6 300	640	1 700	3 370	5 300	4 330	5 300	380	750
Ba	260	—	330	100	270	—	230	—	10	—	30	—

\* 1 — Концентрация в почве; 2 — концентрация в сухом остатке водной вытяжки.

Наши обобщенные средние данные по 10 почвенным разрезам (табл. 49) показывают, что в верхней части профиля серо-бурых пустынных почв слабо увеличивается концентрация микроэлементов, активно поглощаемых растительностью, — марганца, меди, свинца и некоторых других. В нижней части профиля аккумулируется только один элемент — стронций (Добровольский, 1961). Интересно, что концентрация стронция, молибдена и цинка в сухом остатке водной вытяжки из генетических горизонтов оказалась больше, чем в общей массе соответствующих горизонтов.

Общий уровень концентрации рассеянных элементов в почвах пустынь, так же как и степей, определяется их концентрацией в почвообразующих породах. Наряду с этим в пустынных почвах возрастает удельное значение водно-растворимых форм. Подобно тому как с усилением бореальности лесных ландшафтов в почвах увеличивается количество микроэлементов, прочно закрепленных в слабо разложившемся органическом веществе, так и с нарастанием аридности в почвах усиливается роль легкорастворимых форм.

В одном из полупустынных районов Южного Казахстана нами были изучены водоподвижные формы микроэлементов и их распределение между автоморфными почвами и солончаками (Добровольский, 1960). Строение и состав почв очень близки к описанным выше. Отличие заключается в меньшей толщине, поверхности корки и незначительно большем содержании гумуса. Аналогично почвам Устюрта в верхней части профиля изученных почв слабо увеличивается концентрация некоторых элементов (марганца, меди, свинца, цинка, никеля и др.), хотя в целом изменение концентраций по профилю очень слабое. Эта закономерность значительно более четко проявляется для форм, извлекаемых бидистиллированной водой. В сухом остатке водной вытяжки из гумусового горизонта концентрация стронция больше в 2 раза, марганца — в 2,5 раза, меди — почти в 5 раз, чем в гипсовом горизонте (табл. 50).

В табл. 50 приведена также характеристика микроэлементарного состава засоленных почв района. Из этих данных следует, что уровни концентрации рассеянных элементов в автоморфных и засоленных почвах близки как в общей массе почвы, так и в ее водно-растворимой части. Только марганец, медь, стронций и барий имеют

Распределение микроэлементов и их водоподвижных форм  
в почвах юго-западного Прибалхашья,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Эле- менты	Северные (светлые) сероземы (средние данные по 20 разр.)						Засоленные почвы (сред- ние данные по 6 разр.)			
	Генетические горизонты						Генетические горизонты			
	гумусовый		карбонатный		гипсовый		гумусовый		50—100 см	
	1*	2*	1	2	1	2	1	2	1	2
Ti	2 000	164	1 600	96	1 790	18	2 670	240	2 380	380
Mn	915	65	570	114	960	25	800	390	700	119
V	95	20	95	27	79	12	110	21	100	32
Pb	108	100	100	50	92	—	91	88	100	64
Cu	45	70	44	52	30	15	40	100	40	44
Ni	20	37	15	8	18	—	17	22	15	11
Co	12	5	9	8	8	8	17	9	15	1
Zr	83	28	114	8	100	5	83	15	112	28
Ga	57	28	51	8	39	5	55	14	58	16
Yb	22	10	24	10	19	—	20	10	20	13
Mo	5	6	7	23	9	30	8	8	5	14
Sr	1 000	1 170	1 000	1 620	660	500	830	1 500	880	20
Ba	860	100	800	100	660	300	500	230	800	270

\* См. примечание к табл. 49.

более высокую концентрацию в водной вытяжке из гумусового горизонта засоленных почв по сравнению с аналогичным горизонтом сероземов. Изменения концентраций элементов по разрезу засоленных почв не такие резкие, как в сероземах. Так как содержание солей в засоленных почвах в несколько раз больше, чем в автоморфных, то соответственно больше масса растворимых форм.

Основными факторами аккумуляции водоподвижных форм микроэлементов в поверхностном горизонте почв аридной зоны служат испарительная концентрация и транспирационная деятельность растительности. Кроме того, высокая щелочность почв засушливых ландшафтов способствует периодической мобилизации тонких минеральных и органических суспензий. Именно этим обстоятельством объясняется повышенная концентрация в водных вытяжках из пустынных почв циркония, титана, галлия, иттрия.

Закономерности, типичные для геохимии микроэлементов в почвах пустынь и сухих степей, иногда нару-

шаются влиянием реликтов древних продуктов гипергенеза. Как показал С. Г. Батулин (1976), перемещение кислых поровых растворов из древних гипергенных образований в современные почвы довольно часто происходит в сухих степях и пустынях Южного Казахстана и способствует образованию геохимических аномалий молибдена, свинца и других металлов.

Небольшое количество атмосферных осадков обуславливает ограниченную протяженность миграции водно-растворимых форм, которые в почвах экстрааридных ландшафтов находятся в избытке по сравнению с потребностями растений. У многих растений выработаны механизмы, ограничивающие поглощение микроэлементов. В частности, в растениях-солянках, содержащих очень большое количество солей, концентрация микроэлементов ниже, чем у ксерофитов. Следовательно, емкость биологического круговорота рассеянных элементов в пустынях ограничивается не отсутствием форм, доступных растениям, а способностью к их поглощению пустынными биоценозами.

### **Водная миграция рассеянных элементов в аридных ландшафтах**

Минерализация природных вод, формирующихся в засушливых условиях аридной зоны, значительно выше, чем в лесной. Она характерна не только для поверхностных и грунтовых вод, но также и для атмосферных осадков. Средняя величина минерализации атмосферных осадков, выпадающих в лесной зоне СССР, около 17—20 мг/л, на территории степей — 45—50 мг/л, а в пустынях — более 150 мг/л.

Несмотря на уменьшение количества осадков в аридной зоне по сравнению с лесной, засушливые ландшафты получают из атмосферы больше солей, чем районы избыточного увлажнения. На основании данных, приведенных В. П. Зверевым и В. З. Рубейкиным (1973), можно считать, что в среднем в бореальных лесах поступает солей 7·10 т/км<sup>2</sup> в год, в степях — около 18, в пустынях — 22 т/км<sup>2</sup>. Эти величины, базирующиеся на использовании 1500 анализов из 115 пунктов, в 10 раз превышают данные Р. Д. Кэдла (Химия нижней атмосферы, 1976), согласно которым выпадение солей с ат-

мосферными осадками во внутриконтинентальных районах составляет 0,3—3 т/км в год.

Величина минерализации атмосферных вод сложна связана с содержанием рассеянных элементов. Концентрация их большей части сильно колеблется по мере увеличения общей минерализации, концентрация некоторых (стронция, отчасти цинка) возрастает. Так как водно-растворимые формы в воздухе континентальных районов составляют только около половины всех форм, то ясно, что общая масса микроэлементов в приземном слое атмосферы аридных ландшафтов значительно больше, чем лесных.

Большая часть микроэлементов захватывается ветром с поверхности почв, растений, вод данного региона и многократно выпадает и вновь поступает в воздух в пределах региона. Некоторая их часть имеет океаническое происхождение, но количественная оценка соотношения всех частей до сих пор не установлена.

Итак, уже с атмосферными осадками засушливые ландшафты получают определенное количество водоподвижных форм микроэлементов. Еще большее их количество поступает из почв, где они постоянно содержатся в избытке. В результате воды засушливых ландшафтов обогащаются элементами в большем количестве, чем воды лесной зоны.

Содержание рассеянных элементов в поверхностных водах при переходе от лесных ландшафтов к степным на территории Украинского кристаллического щита подробно прослежено Б. Ф. Мицкевичем (1971). Полученные им данные, использованные в табл. 51, показывают, что в этом направлении соответственно возрастает концентрация микроэлементов. Например, средняя концентрация цинка составляет: в водах лесных ландшафтов — 11, лесостепных — 28, степных — 36 мгк/л, для стронция — соответственно 36, 68 и 128 мкг/л. Увеличивается содержание не только цинка и стронция, находящихся преимущественно в растворимой форме, но также и титана, ванадия, хрома и никеля, для которых эти формы не являются главными. Концентрация марганца в водах степных ландшафтов ниже, чем в лесных. Для ряда элементов не обнаружены закономерные изменения концентраций в поверхностных водах при переходе от лесных ландшафтов к степным. К ним относятся цирконий и галлий.

Интересные результаты получил С. Л. Шварцев (1978), изучивший состав не поверхностных, а грунтовых вод при смене таежно-лесных ландшафтов степными в пределах Кузнецкой котловины. Здесь также обнаружилось нарастание содержания многих микроэлементов по направлению от лесной зоны к степной. Средняя

Таблица 51

Изменение концентрации рассеянных элементов в поверхностных водах Украинского кристаллического щита при переходе от лесных ландшафтов к степным

Элементы	Воды ландшафтов							
	северополесских		южнополесских		лесостепных		степных	
	1*	2*	1	2	1	2	1	2
Sr	27,0	0,3	36,0	0,5	68,0	0,9	128	1,6
Ti	3,7	1,2	40,0	13,3	94,0	31,3	106,0	35,3
V	—	—	2,7	3,0	6,0	6,7	4,0	4,4
Cr	3,1	3,1	5,4	5,4	8,0	8,0	9,0	9,0
Cu	2,3	0,3	2,4	0,3	12,0	1,7	10,0	1,4
Pb	3,1	3,1	4,8	4,8	3,0	3,0	3,0	3,0
Zn	—	—	11,0	0,6	28,0	1,4	36,0	1,8
Sn	0,9	1,8	3,5	7,0	4,0	8,0	1,5	3,0
Be	0,05	—	0,1	—	0,8	—	2,2	—
Zr	—	—	4,2	1,6	9,0	3,5	2,0	0,8
Ga	2,2	—	2,0	—	3,0	—	2,7	—
Mn	264,0	26,0	158,0	16,0	94,0	9,4	126,0	13,0

\* 1 — концентрация в мкг/л; 2 — отношение данной концентрации элемента к его средней концентрации в реках мира.

из многих проб концентрация цинка в грунтовых водах таежно-лесных ландшафтов равна 15,0; в лесостепных — 41,9; в степных — 141,0 мкг/л; стронция — соответственно 77,1; 170,0 и 136,0 мкг/л. Как и в поверхностных водах Украины, в грунтовых водах Кузнецкой котловины также повышается содержание титана, ванадия, хрома, никеля и свинца в направлении от лесных к степным ландшафтам. В целом концентрация многих микроэлементов в водах степных ландшафтов выше средних планетарных величин (см. табл. 18).

Из приведенных данных не следует делать вывод, что аридизация физико-географических условий автоматически влечет за собой повышение концентрации всех элементов. Известно, что увеличение общей минерали-

защиты вод за счет растворения хлоридов и сульфатов кальция, магния, натрия сопровождается снижением содержания железа. Аналогично ведет себя мышьяк, средняя концентрация которого в грунтовых водах лесной зоны Кузнецкой котловины равна 3,24, лесостепной — 2,83, а степи — всего 0,36 мкг/л. По-видимому, геохимия мышьяка и железа в ландшафтах тесно связана.

Отмеченные закономерности, так хорошо выраженные в разных регионах, по-видимому, имеют общее значение. В поверхностных и грунтовых водах имеется группа микроэлементов, концентрация которых увеличивается с ростом общей минерализации. Это отчетливо обнаруживается для стронция, цинка, серебра, бора. В частности, В. Б. Ильин (1974) установил прямую корреляционную связь между содержанием бора и степенью минерализации природных вод в области перехода от лесных ландшафтов к степям на юге Западной Сибири. Тесная связь величины суммы солей и содержания указанных выше элементов позволяет предполагать, что они присутствуют в растворенном состоянии.

Наряду с истинно растворимыми соединениями в водах аридных ландшафтов присутствуют в заметном количестве тонкие золи высокодисперсных минеральных и органических частиц. Увеличение минерализации природных вод при переходе от лесных к степным ландшафтам сопровождается возрастанием величин рН. Чем выше щелочность среды, тем более благоприятны условия для образования тонких взвесей и связанных с ними микроэлементов (ванадия, титана, никеля, хрома), которые обнаруживаются при спектроскопическом анализе сухого остатка вод аридных ландшафтов. Концентрация отдельных элементов (например, мышьяка) уменьшается по мере роста общей минерализации вод. На концентрацию циркония в водах степень аридизации оказывает очень слабое влияние. Как следует из изложенного, соотношение форм микроэлементов, содержащихся в водах аридных ландшафтов, представляет сложную картину.

В связи с возрастанием концентрации микроэлементов в поверхностных и грунтовых водах аридных ландшафтов в почвах и рыхлых почвообразующих породах накапливается количество водоподвижных форм, о чем уже говорилось выше. Это свидетельствует о том, что

интенсивность водной миграции элементов ограничена и не все из них вовлекаются в миграцию. Указанное обстоятельство отражается на том, что величины коэффициентов водной миграции многих микроэлементов в аридных ландшафтах меньше, чем в областях избыточного увлажнения.

Таблица 52

**Интенсивность водной миграции микроэлементов  
в грунтовых водах аридных ландшафтов Казахстана**

Элементы	Концентрация, мкг/л	Коэффициент водной миграции		Элементы	Концентрация, мкг/л	Коэффициент водной миграции	
		Кв-1*	Кв-2**			Кв-1*	Кв-2**
Sr	483	1,67	0,96	V	3,50	0,037	0,039
Ti	57,8	0,014	0,011	Pb	3,20	0,16	0,13
Zn	48,3	0,75	0,46	Zr	1,95	0,009	0,006
Ba	31,1	0,036	0,035	Ni	1,60	0,049	0,058
Mn	24,2	0,028	0,017	Co	0,90	0,098	0,11
Cu	15,7	0,57	0,52	Ag	0,77	12,5	—
Mo	4,43	2,71	1,76	Ga	0,48	0,020	0,020
Cr	3,79	0,089	—	As	0,19	0,080	—

\* Кв-1 — коэффициент водной миграции, рассчитанный по отношению к кларку гранитного слоя (Беус и др., 1976).

\*\* Кв-2 — коэффициент водной миграции, рассчитанный по отношению к концентрациям рассеянных элементов в почвообразующих породах (табл. 41).

В табл. 52 приведена характеристика интенсивности водной миграции элементов в засушливых ландшафтах Казахстана. Для расчетов использованы данные С. Л. Шварцева (1978), который обобщил результаты многих авторов, изучавших состав вод этого региона. Коэффициенты водной миграции (Кв) рассчитаны нами как по отношению к среднепланетарным показателям (кларкам), так и с учетом уровней концентрации элементов в литогенной основе местных ландшафтов — рыхлых лёссовидных отложений, на которых сформированы почвы.

Если сравнить данные табл. 52 с величинами Кв в ландшафтах бореальных лесов (глава IV), то обнаружим, что для многих элементов эти величины в аридных ландшафтах ниже. Накопление в почвообразующих породах и почвах тех же самых элементов, которые кон-

центрируются в водах, обуславливает еще более низкие значения  $K_v$ .

Итак, при смене лесных ландшафтов степными происходит уменьшение интенсивности водной миграции элементов и повышение концентрации многих из них в поверхностных и грунтовых водах. При этом в водоподвижном состоянии находятся не только истинно растворимые формы, но также и связанные с золями высокодисперсных почвенных частиц. Обе указанные группы форм микроэлементов участвуют в геохимическом сопряжении элементарных ландшафтов.

В условиях повышенной щелочности особенно активно мигрируют золи, аккумуляция которых в пониженных элементах рельефа способствует некоторому увеличению концентрации в почвах титана, галлия, иттрия, хрома, ванадия, свинца, никеля и кобальта. Указанное явление широко распространено в солонцовых почвах депрессий рельефа в степях и более аридных ландшафтах. При миграции истинно растворимых форм под воздействием испарительной концентрации в подчиненных ландшафтах накапливаются стронций, бор, серебро, молибден и некоторые другие микроэлементы. Их аккумуляция типична для сортовых солончаков, приуроченных к депрессиям рельефа в сухостепной и пустынной зонах. Индикатором геохимического сопряжения в этих случаях служит стронций, концентрация которого в почвах подчиненных ландшафтов увеличивается до 10 раз по сравнению с автономными.

Невысокая интенсивность водной миграции микроэлементов и накопление их в результате этого в составе водорастворимых солей и дисперсных частиц на дневной поверхности имеет важное значение для геохимии аэрозолей. Концентрация стронция и цинка в атмосферных осадках аридной зоны, несомненно, связана с циклическим обменом вещества между нижней тропосферой и ландшафтами. Многолетние наблюдения за пыльными бурями на территории Казахстана и Средней Азии позволили заключить, что большая часть пылевого материала циркулирует внутри аридной зоны (Романов, 1960). Значительные массы микроэлементов, выпадающие в степях и пустынях из атмосферы, по-видимому, балансируются их количеством, систематически захватываемым ветром с дисперсными минеральными частицами и солями.

## РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ТРОПИКАХ

---

Тропические ландшафты кардинально отличаются от всех других. Прежде всего, они наиболее обеспечены энергией на Земле. На пояс от 30° с. ш. до 30° ю. ш. приходится около 60% общей солнечной радиации, в результате чего циклические процессы обмена элементов в этом поясе протекают весьма энергично. Указанные процессы охватывают огромную территорию, более половины внегорной части всей суши. Без учета каменистых пустынь и развесаемых песков, где проявления жизни сильно подавлены, суммарная площадь тропических ландшафтов — около 40 млн. км<sup>2</sup>, а субтропических — около 10 млн. км<sup>2</sup>.

История развития тропической суши также имеет свои отличительные особенности. Палеогеографическая эволюция и воздействие современных условий определили основные черты геохимии рассеянных элементов в рассматриваемых ландшафтах.

### **Рассеянные элементы в гипергенной толще тропических ландшафтов**

Литогенная основа ландшафтов тропического пояса и высоких широт существенно различается. Поверхность Северной Америки, Европы, значительной части Азии покрыта мощным чехлом континентальных отложений ледниковых и межледниковых эпох плейстоцена. Совершенно иную картину мы видим в тропиках. Большая часть территории представляет собой остатки древней суши. Многие районы Южной Америки, Африки, Индии, Австралии более 500 млн. лет находятся в континентальных условиях и на протяжении этого продолжительного отрезка времени никогда не покрывались морем. Процессы выветривания развивались здесь, начиная с нижнего палеозоя, а местами даже с докембрия. Некоторые важные свойства гипергенной толщи, служащей основой современных ландшафтов, унаследованы от

древних этапов выветривания. По этой причине высокое или низкое содержание отдельных микроэлементов в современных почвах, растениях и ландшафтах тропических стран сложно связано с результатами геохимических процессов отдаленного геологического прошлого.

В силу того что физико-географические условия многих регионов за последние десятки миллионов лет сильно изменились, в гипергенной толще тропиков часто встречаются образования, совершенно не соответствующие современной обстановке. Такие геохимические реликты с характерным набором рассеянных элементов весьма типичны для тропических ландшафтов.

Преобладающая часть современной тропической суши располагается на древних континентальных платформах. По современным представлениям геоморфологов (Кинг, 1967), система денудационных поверхностей Южной Америки, Африки, Мадагаскара, Индии, Шри-Ланки, Австралии — следствие общей истории развития этих участков земной коры.

Следы самых древних этапов гипергенеза сильно разрушены или уничтожены последующими процессами денудации. Наиболее древнее гипергенное образование, сохранившееся во многих районах тропической суши — мощная автоморфная кора выветривания на породах кристаллического основания континентов. Так как оно в основном состоит из кристаллических сланцев гранитогнейсов, то профиль коры венчается каолиновым горизонтом. Он сильно выщелочен и состоит из минералов группы каолинита и корродированных зерен кварца. Концентрация большинства рассеянных элементов ниже кларкового. На породах ультраосновного состава была сформирована совершенно иная кора. Она сильно обогащена никелем, кобальтом и в некоторых случаях разрабатывается как руда.

В конце палеогена условия стабилизации древних кор нарушились и на большей части территории коры были размыты. Остатки каолиновых горизонтов изредка служат почвообразующей породой. Подобные случаи известны в некоторых районах Австралии.

Большая часть поверхности тропической суши покрыта толщей переотложенных продуктов выветривания — покровными отложениями красного цвета. Их появление приурочено к началу неогена. Условия того времени не способствовали образованию мощного элювия, про-

дукты выветривания быстро размывались и переотлагались в процессе формирования верхнекайнозойских поверхностей выравнивания. Однотипные физико-географические условия благоприятствовали распространению красноцветных отложений на огромном пространстве.

Они имеют супесчано-глинистый состав, в котором наряду с гипергенными образованиями представлены обломки свежих глубинных минералов. Мощность отложений сильно меняется, увеличиваясь в нижней части склонов. Их толща не слоиста, но в ней иногда обнаруживаются прослои каменистых обломков. Все это указывает на то, что материал красноцветных отложений многократно переотлагался дождевыми водами и ветром, обломки невыветренных пород смешивались с гипергенными минералами.

Покровные образования тропиков формировались в условиях высокой геохимической активности железа. Их красный цвет обусловлен оксидами железа, прочно закрепленными на поверхности высокодисперсных частиц. Возможно, этому способствовала сезонная смена дождевых периодов сухими. На протяжении первых складывалась обстановка, благоприятствующая мобилизации подвижных форм железа и рассеянных металлов, на протяжении второго осуществлялось их закрепление.

Мелкообломочная часть красноцветных отложений хорошо отражает минералогический состав коренных пород. Наши исследования в ряде стран тропической Африки показали, что фракция 0,01—0,1 мм этих отложений, залегающих на площади распространения докембрийских кварцосодержащих метаморфических пород (гнейсов, кристаллических сланцев), обогащена кварцем, полевыми шпатами, слюдами. Состав тяжелой фракции разнообразен: преобладает ильменит, много магнетита, присутствуют амфиболы, пироксены, эпидот, турмалин, циркон, гранат, дистен и др. В красноцветных отложениях на покровах базальтовых и фонолитовых лав кварца мало, минералогический состав тяжелой фракции здесь очень беден.

Рассеянные элементы распределены неравномерно по минеральным компонентам. Концентрация циркония, титана, меди наибольшая в тяжелой фракции, лантана, молибдена, скандия, никеля — во фракции меньше 1 мкм. В кварце концентрация в 10—100 раз меньше, чем в силикатах.

В результате многократного переотложения мелко-обломочного материала на составе отложений сказывается влияние коренных пород не данного участка, а целого района. Благодаря этому в красноцветных покровах хорошо выражены провинциальные минералого-геохи-

Таблица 53

Концентрация в  $1 \cdot 10^{-4}\%$  (1) и кларки концентрации (2) рассеянных элементов в красноцветных покровных отложениях разных регионов

Элементы	Восточная Африка				Западная часть Кубы (21 проба)	
	Уганда (62 пробы)		Северная часть Танзании (32 пробы)		1	2
	1	2	1	2		
Ti	9 070	2,7	20 870	6,3	7 200	2,2
Mn	1 007	1,4	2 520	3,6	2 420	3,5
V	195	2,6	290	3,8	190	2,5
Cr	159	4,7	91	2,7	520	15,3
Ni	70	2,7	52	2,0	180	6,9
Co	32	4,4	34	4,7	29	4,0
Cu	55	2,5	63	2,9	150	7,0
Pb	23	1,4	25	1,6	53	3,3
Zn	96	1,9	220	4,3	710	13,9
Mo	8	6,2	9	6,9	3	2,3
Be	3	1,2	15	6,0	—	—
Sc	16	1,5	21	1,9	4	0,4
Y	45	1,3	59	1,6	22	0,6
Yb	—	—	—	—	2	0,6
La	49	1,1	91	2,0	—	—
Nb	62	3,1	255	12,8	12	0,6
Zr	310	1,8	704	4,1	116	0,7
Ga	22	1,2	21	1,1	17	0,9
Sr	130	0,6	560	2,4	—	—
Ba	145	0,2	679	1,0	—	—

мические особенности, что также отражается на уровнях содержания рассеянных элементов. Как видно из данных табл. 53, в переотложенных красноцветных продуктах выветривания кайнозойских вулканитов северо-восточной Танзании больше титана, бериллия, иттрия, лантана, ниобия, циркония, бария, а в красноцветах на кристаллических породах Уганды больше хрома и ванадия (рис. 32). В красноцветах западной части Кубы, залегающих на карбонатных и песчано-глинистых оса-

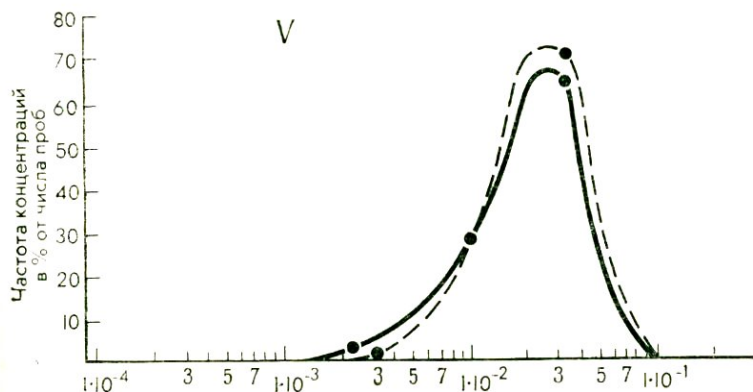
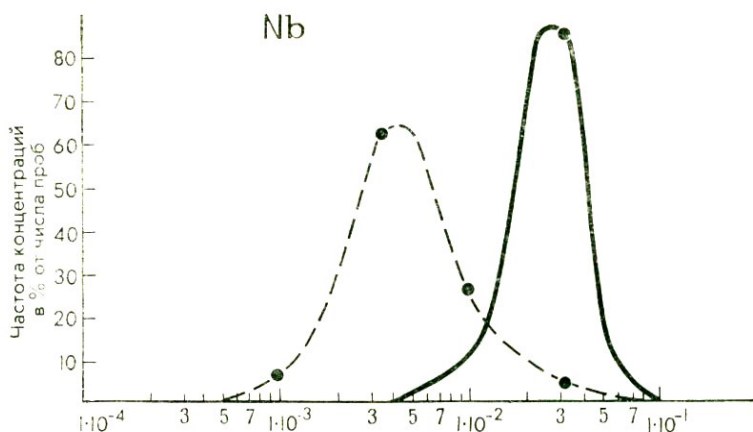


Рис. 32. Вариационные кривые распределения концентраций некоторых рассеянных элементов в красноцветных отложениях Восточной Африки, покрывающих область распространения кристаллических пород докембрия (пунктир) и эффузивных пород кайнозоя (сплошная линия)

дочных породах, обнаружено повышенное содержание хрома, никеля, кобальта. Это связано не только с общей геохимической спецификой Кубы, но также и с некоторыми особенностями состава покровных отложений, которые мы рассмотрим немного позже.

Следует отметить, что в неогене область распространения красноцветных отложений далеко выходила за

пределы тропиков и достигала современных суббореальных районов: примерно 50° с. ш. в Восточной Европе и несколько южнее в Северной Америке. Упомянутые образования практически не отличаются от тех, которые служат почвообразующими породами в тропических странах. Закономерности распределения рассеянных элементов те же: основная их часть связана с высокодисперсными частицами, максимальные концентрации некоторых элементов — в тяжелой фракции, минимальные — в обломочном кварце. В тех случаях, когда красочный материал сформирован в результате гипергенного преобразования бескварцевых пород (например, андезитов и более основных продуктов вулканизма), кварц отсутствует и содержание элементов в гранулометрических фракциях различается слабо.

В процессе формирования покровных отложений часть железа мигрировала в плоские, сезонно заболачи-

Таблица 54

Концентрация в  $1 \cdot 10^{-4}\%$  (1) и кларки концентрации (2) рассеянных элементов в латеритных панцирях разных регионов

Элементы	Танзания (12 проб)		Уганда (28 проб)		Западная часть Кубы и о. Пинос (18 проб)	
	1	2	1	2	1	2
Ti	6 580	2,0	12 260	3,7	4 000	1,2
Mg	443	0,6	780	1,1	4 600	6,6
V	786	10,3	850	11,2	350	4,6
Cr	573	16,9	530	15,6	630	18,5
Ni	93	3,6	159	6,1	260	10,0
Co	14	1,9	20	2,7	290	39,0
Cu	129	5,9	105	4,8	210	9,5
Pb	24	1,5	29	1,8	130	8,1
Zn	122	2,4	183	3,6	300	5,9
Mo	27	20,8	17	13,1	4	3,1
Be	3	1,2	9	3,6	—	—
Sc	19	1,7	19	1,7	4	0,9
Y	—	—	39	1,1	10	0,3
Yb	—	—	—	—	2	0,6
Nb	14	0,7	75	3,8	12	0,6
Zr	306	1,8	510	3,0	102	0,6
Ga	20	1,0	17	0,9	10	0,5
Ge	12	9,2	6	4,6	1,5	1,2
Sr	—	—	70	0,3	—	—
Ba	115	0,2	107	0,2	—	—

ваемые низинные равнины, где шло образование пластообразных скоплений оксидов железа, которые цементировали снесенные обломки пород и минералов. После понижения базиса эрозии и выхода на поверхность эти гидроморфные аккумуляции превратились в прочные латеритные кирасы (панцири), которые бронируют вершины останцов кайнозойских поверхностей выравнивания и террас.

В латеритных панцирях аккумулярованы многие рассеянные элементы, которые были извлечены из красноцветных отложений и затем соосаждены вместе с гелями оксидов железа. Соотношение концентраций элементов в панцирях, формировавшихся в понижениях и в рыхлых красноцветных отложениях, покрывавших возвышенные плато и склоны, характеризует геохимическое сопряжение древних ландшафтов. В латеритных кирасах Танзании и Уганды мы обнаружили высокие концентрации ванадия, хрома, молибдена, в кирасах Кубы — кобальта, хрома, никеля, меди (табл. 54).

В то же время некоторые элементы слабо накапливаются в кирасах. К ним относятся иттрий, иттербий, галлий, цирконий. При сопоставлении вариационных кривых распределения одного и того же элемента в различных гипергенных образованиях хорошо заметна склонность элементов к перераспределению. На рис. 33 видно, как сильно различаются между собой концентрации меди и как слабо варьирует содержание циркония в древней коре выветривания, красноцветных покровах и кирасах. Концентрация некоторых других элементов уменьшается. Примером может служить стронций, содержание которого в панцирях в 10 раз меньше по сравнению с кларком.

Следует подчеркнуть, что латеритные панцири — реликтовые образования. Их распространение определяется не современными, а палеогеографическими условиями. Панцири можно обнаружить как во влажных тропических ландшафтах Южной Америки и Африки, так и в пустынях Австралии или в южных районах Сахары.

Несмотря на свою прочность, кирасы постепенно разрушались. На площади континентальных платформ хорошо различаются кирасы высокого уровня, имеющие шлаковидную текстуру, и нижнего, которые состоят из сцементированных окатанных обломков первых. В геосинклинальных зонах под влиянием напряженной тек-

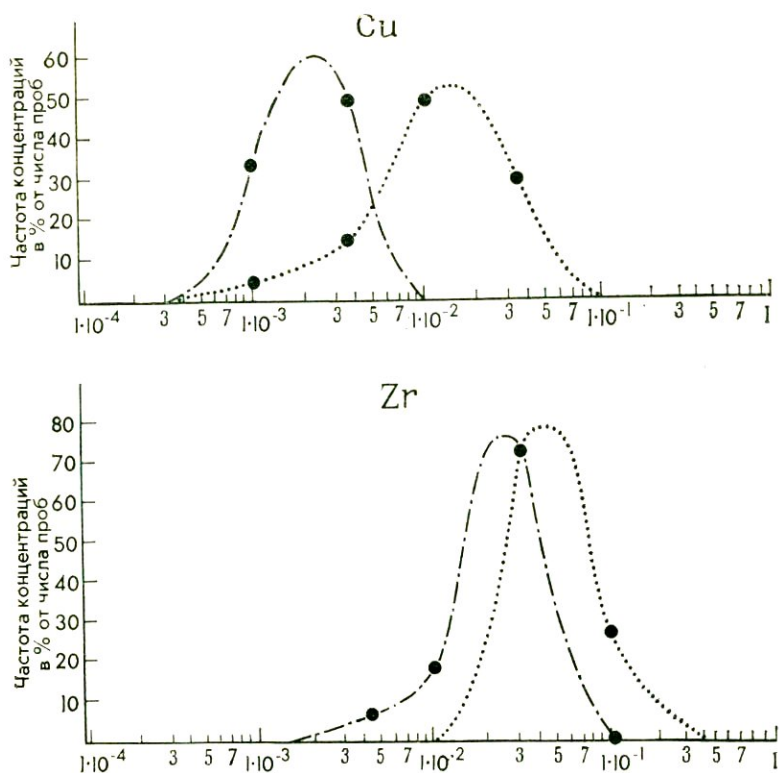


Рис. 33. Вариационные кривые распределения концентраций некоторых рассеянных элементов в красноцветных отложениях (пунктир с тире) и латеритных панцирях (пунктир) Уганды и северо-западной части Танзании

тонической деятельности общие движения поверхности и перемещения отдельных блоков были особенно активны. Соответственно активно развивались эрозионно-денудационные процессы, а панцири разрушались значительно интенсивнее, чем на платформах. Их обломки постепенно смешивались с многократно переотложившимся материалом покровных отложений.

Типичной молодой геосинклинальной областью является Карибское море. В позднем палеогене произошла главная складчатость, определившая геологическую структуру самого крупного из Антильских островов —

Кубы. С конца миоцена началось прогрессирующее поднятие суши. Оно протекало прерывисто, что отразилось на образовании серии поверхностей выравнивания на всех Антильских островах (Кинг, 1967). В результате интенсивной денудации панцири на Кубе почти полностью разрушены, а красноцветные отложения содержат их многочисленные, хорошо окатанные обломки. Их присутствие сказывается на повышенной концентрации никеля, кобальта, хрома.

Таблица 55

Концентрация рассеянных элементов во фракциях красноцветных отложений и в обломках латеритных панцирей, 1·10<sup>-4</sup>%

Элементы	Гуира-де-Мелена					Сьерра-де-Кахальбана				
	обломки	фракции, мм				обломки	фракции, мм			
		>0,5	1,0—0,01	<0,001	тяжелая		>0,5	1,0—0,01	<0,001	тяжелая
Cr	1 425	2 300	700	80	3 000	7 500	>10 000	5 000	3 000	>10 000
V	300	400	80	100	400	130	100	100	80	100
Ni	250	100	30	100	80	>3 000	>3 000	>3 000	>3 000	>3 000
Co	210	200	50	7	80	400	400	400	100	500
Cu	300	200	100	100	150	42	30	80	80	20
Zn	420	300	100	150	200	300	300	400	200	300
Pb	105	30	100	60	30	9	10	3	3	2
Sc	7	30	10	70	30	24	70	30	30	70
Zr	80	100	300	70	100	10	10	10	10	10

Размер обломков — от 0,05 мм до 2—3 см в поперечнике. Их процентное содержание постепенно увеличивается от мелких фракций к крупным. Фракции 1—2 мм и крупнее 2 мм состоят преимущественно из этих округлых железоксидных включений, получивших у местного населения название *perdigon* (испан. — дробь). Увеличение содержания обломков в крупных фракциях отражается на росте концентрации рассеянных металлов (табл. 55).

Обломки хорошо сохраняют не только черты строения разрушенных панцирей, по ним также хорошо прослеживаются закономерности их микроэлементарного состава. Кирасы на продуктах выветривания гипербазитов сильно обогащены никелем и хромом. В их облом-

ках, рассеянных в толще красноцветных отложений далеко вокруг выходов серпентинитовых массивов, сохраняются высокие концентрации этих элементов.

Необходимо отметить, что продукты гипергенного преобразования ультраосновных пород имеют совершенно особый состав. Ранее указывалось, что остатки верхнемезозойских кор ультраосновных и более кислых пород резко различаются минералогическим составом и уровнями концентрации рассеянных элементов. Столь же выразительны отличительные особенности красноцветных продуктов выветривания гипербазитовых массивов. В тропическом поясе они наиболее полно изучены на Кубе. На поверхности денудированной верхнемезозойской коры выветривания гипербазитов залегает рыхлая охристая толща. Ее масса сложена преимущественно мучнистыми, слабо агрегированными гидроксидами с примесью глинистых минералов типа нонтронита. В некоторых местах сохранились маломощные латеритные панцири или горизонты скопления конкреций. Бóльшей частью панцири разрушены, и их окатанные обломки входят в состав покровных отложений. В рыхлых покровах и латеритных панцирях, возникших в результате гипергенного преобразования ультраосновных пород, очень высока концентрация никеля, хрома и кобальта. В табл. 55 это видно по данным, относящимся к красноцветным отложениям восточного окончания серпентинитового массива Сьерра-де-Кахальбана.

Очень близкая ситуация имеет место на острове Новая Каледония, который находится в Тихом океане вблизи южного тропика. В геологическом строении острова принимают участие серпентинитизированные гипербазиты. На денудированной поверхности их элювия залегают рыхлые перемещенные продукты выветривания, местами несущие горизонты скопления железистых конкреций или кирасы небольшой мощности. В исходных породах содержание никеля около 0,2—0,3%, в коре выветривания серпентинитов в среднем 3,5%, в рыхлом покрове меньше, чем в исходной породе.

В прошлом, так же как и в настоящее время, в тропиках существовали не только гумидные области, но также и засушливые. В плейстоцене их площадь сильно увеличилась. С этого времени латеритные коры в аридных районах Африки (Сахельская зона, Судан), Индии, в пустынях Австралии превратились в реликты.

Железо и ассоциированные с ним рассеянные элементы утратили геохимическую подвижность, а типоморфное значение приобрел кальций. На участках близкого положения сезонных грунтовых вод начали формироваться платообразные аккумуляции и горизонты скопления конкреций кальцита. После поднятия территории карбонатный горизонт выступил на поверхность как плотный панцирь.

Карбонатные коры широко распространены в засушливых тропических и субтропических районах Африки, на Ближнем Востоке, в Индии, в Мексике и на юге США. Они являются реликтовым гидроморфным образованием, но свидетельствуют не о гумидных условиях, как латеритные кирасы, а об аридных. О времени их образования можно судить по возрасту форм рельефа, к которым они приурочены, а также по радиоуглеродным датировкам. На юге Африки, во впадине Калахари, в процессе отмирания внутриконтинентальных бассейнов сформировались мощные карбонатные коры среднекайнозойского возраста. Карбонатные коры плато Серенгети имеют возраст около 30 тыс. лет. В других районах тропической Африки имеются многочисленные более молодые образования (Добровольский, 1975).

Концентрация рассеянных элементов в разных типах карбонатных кор сильно варьирует, но в целом значительно ниже, чем в латеритных панцирях. Исключение составляют стронций и отчасти барий. Особенно высока концентрация стронция в корах, покрывающих невысокие плато, на месте которых ранее существовали обширные мелкие водоемы. Таковы в Восточной Африке плато Серенгети, Масайская степь и др. Степень концентрации не только стронция, но и других элементов в аккумуляциях таких полностью высохших гидроморфных ландшафтов значительно выше, чем в корах на озерных и речных террасах (табл. 56).

В карбонатных корах Ближнего Востока средняя величина концентрации стронция около  $1000 \cdot 10^{-4} \%$ , бария —  $700 \cdot 10^{-4} \%$ , а всех остальных элементов ниже, чем в африканских корах.

В экстрааридных условиях в гидроморфных ландшафтах происходило образование гипсовых аккумуляций, в дальнейшем превратившихся в коры, подобные латеритным и карбонатным. Гипсовые коры покрывают поверхности верхнеплиоценовых и плейстоценовых тер-

Концентрация (1) и кларки концентраций (2) рассеянных элементов в карбонатных корах,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Элементы	Восточная Африка					
	плато		озерные террасы		речные террасы	
	1	2	1	2	1	2
Ti	4 470	1,4	2 300	0,7	1 760	0,5
Mn	760	1,1	580	0,8	200	0,3
Cr	131	3,8	15	0,4	21	0,6
V	137	1,8	90	1,2	48	0,6
Co	21	2,9	23	3,2	23	3,2
Ni	47	1,8	18	0,7	26	1,0
Cu	78	3,5	19	0,9	15	0,7
Ga	12	0,6	6	0,3	8	0,4
Pb	38	2,4	18	1,1	25	1,6
Zn	235	1,4	160	0,9	145	0,9
Be	6	2,4	1	0,4	1	0,4
Sr	4 320	18,8	280	1,2	520	2,3
Ba	760	1,1	180	0,3	385	0,6

рас на Ближнем Востоке, в Северной Африке, в аридных районах Индии. Их мощность — от нескольких сантиметров до метра. Как отмечалось в предыдущей главе, остатки гипсовых кор имеются в пустынях СССР: на Устюрте, в Заунгузских Каракумах и Центральных Кызылкумах, в Бетпакдале и Прибалхашье. Кристаллизация гипса происходила из водной среды нормально, без коллоидных и метасоматических явлений. В результате этого концентрация почти всех элементов сильно понижена, а стронция очень высока. В частности, в гипсовых корах Сирии достоверно установлена концентрация только титана —  $180 \cdot 10^{-4}\%$ , марганца —  $50 \cdot 10^{-4}\%$ , меди и ванадия — по  $20 \cdot 10^{-4}\%$  каждого. В отличие от карбонатных кор содержание бария невелико — около  $90 \cdot 10^{-4}\%$ . Концентрация стронция равна  $4250 \cdot 10^{-4}\%$  (Добровольский, 1973).

### Основные черты биологического круговорота рассеянных элементов в тропических ландшафтах

Массы рассеянных элементов, ежегодно захватываемые живым веществом тропических ландшафтов, и степень участия отдельных элементов в биологическом круговороте в значительной мере определяются биоклиматиче-

скими условиями. Они весьма разнообразны. Бытующее представление о тропиках как о сплошной полосе джунглей не отвечает действительности. Меняющиеся соотношения атмосферных осадков и эвактранспирации, длительности сухих и дождливых сезонов создают широкую гамму ландшафтов атмосферного увлажнения — от крайне засушливых или пустынных до постоянно влажных тропических лесов. При наличии сезона, на протяжении которого испаряемость превышает количество осадков, существуют разреженные светлые высокотравные леса, которые при продолжительном сухом сезоне сбрасывают листву. Для более засушливых условий типичны редкостойные группы деревьев, чередующиеся с открытыми пространствами, покрытыми травянистой растительностью. С усилением аридности деревья сменяются зарослями колючих кустарников, а пышный покров высоких злаков — низкотравной растительностью с невысокой степенью покрытия почвы.

Соотношение площадей разной степени атмосферного увлажнения на континентах неодинаково. Засушливые области занимают подавляющую часть Австралии, значительную часть Индии, но менее распространены в Южной Америке. Как в экваториальной полосе Африки, ограниченной 6° с. ш. и 6° ю. ш., распределяются площади разной степени атмосферного увлажнения, показано ниже:

Годовое количество осадков, мм	Площадь в % от всей территории
>1 800	22
1 000—1 800	48
600—1 000	12
200—600	16
<200	2

Из приведенных данных следует, что влажные леса занимают всего около  $\frac{1}{5}$  экваториальной полосы Африки, а большая ее часть занята комбинацией светлых лесов и высокотравных саванн. На остальной территории распространены более или менее засушливые ландшафты вплоть до почти пустынных, где выпадает менее 200 мм осадков в год.

Согласно данным Б. А. Розанова (1977), тропические леса занимают территорию 20 448 тыс. км<sup>2</sup>, или 13,33% мировой суши; саванновые фитоценозы —

14 259 тыс. км<sup>2</sup>, или 9,56%, пустынные — 4 506 тыс. км<sup>2</sup>, или 3,02%. При этом не учитывались площади развеваемых песков, каменистых пустынь, солончаков.

Постоянно влажные экваториальные леса — самая мощная растительная формация. Их фитомасса в среднем оценивается в 50 тыс. т/км<sup>2</sup> сухого органического вещества, хотя известны примеры значительно больших величин. В силу достаточного количества тепла и влаги вегетация не прекращается на протяжении всего года, и опад составляет в среднем 2 500 т/км<sup>2</sup>. Фитомасса сухих саванн равна около 200—500 т/км<sup>2</sup>, а годовой опад близок к этим величинам. Меньшие значения характерны для условий пустынь. Светлые тропические леса разной степени увлажнения и высокотравные парковые саванны имеют величину фитомассы, промежуточную между постоянно влажными лесами и сухими саваннами.

Ориентируясь на имеющиеся данные (Базилевич, 1974; Родин, Базилевич, 1965), содержание зольных веществ в фитомассе влажных экваториальных лесов можно принять равным около 800 т/км<sup>2</sup>, в годовом опаде — около 150 т/км<sup>2</sup>, в светлых лесах — соответственно 200 и 50, в сухих саваннах — 25 и 10 т/км<sup>2</sup>. Исходя из этих цифр, нами рассчитано условно-нормативное содержание рассеянных элементов в фитомассе и годовом биологическом круговороте этих биоценозов (табл. 57).

Полученные величины для влажных экваториальных лесов на математический порядок больше, чем в лесах бореального пояса. В фитомассе светлых тропических лесов и смешанных суббореальных лесов содержание микроэлементов соизмеримо, но количество элементов, ежегодно вовлекаемых в биологический круговорот в тропических лесах, значительно больше. В фитомассе и годовом биологическом круговороте высокотравных саванн связано микроэлементов больше, чем в степных биоценозах суббореального пояса. Массы микроэлементов, содержащихся в полупустынной тропической и суббореальной растительности, близки.

Микроэлементарный состав конкретных биоценозов тропической зоны, конечно, отличается от условно-нормативных данных. В районах с повышенным уровнем содержания отдельных элементов в почвах их концентрация в растениях тоже более высокая. Например, в Восточной Африке в злаковых травах, отобранных нами на площади распространения кристаллических пород до-

Таблица 57

вно-нормативное содержание рассеянных элементов  
фитомассе и годовом биологическом круговороте  
тропических биоценозов, кг/км<sup>2</sup>

Содержание в фитомассе			Годовой захват растительностью		
влажные леса	светлые леса	сухие саванны	влажные леса	светлые леса	сухие саванны
3 840	960	120	720	240	48
800	200	25	150	50	10
640	160	20	120	40	8
520	130	16,3	98	32,5	6,5
400	100	12,5	75	25	5,0
360	80	11,3	68	22,5	4,5
160	40	5,0	30	10,0	2,0
120	30	3,8	23	7,6	1,5
80	20	2,5	15	5,0	1,0
64	16	2,0	12	4,0	0,8
56	14	1,8	11	3,6	0,7
40	10	1,3	8	2,6	0,5
32	8	1,0	6	2,0	0,4
28	7	0,88	5	1,8	0,35
24	6	0,75	4,5	1,5	0,3
24	6	0,75	4,5	1,5	0,3
16	4	0,50	3,0	1,0	0,2
12	3	0,38	2,3	0,75	0,15
9,6	2,4	0,30	1,8	0,60	0,12
4,8	1,2	0,15	0,9	0,30	0,06
4,0	1,0	0,12	0,8	0,24	0,05
2,4	0,6	0,075	0,45	0,15	0,03
2,4	0,6	0,075	0,45	0,15	0,03
1,6	0,4	0,050	0,30	0,10	0,02
0,8	0,2	0,025	0,15	0,05	0,01
0,8	0,2	0,025	0,15	0,05	0,01
0,48	0,12	0,015	0,09	0,030	0,006
0,32	0,08	0,010	0,06	0,020	0,004
0,2	0,05	0,006	0,038	0,012	0,0025
0,08	0,02	0,003	0,015	0,006	0,001
0,08	0,02	0,003	0,015	0,006	0,001

кембрийского фундамента, концентрация меди равна  $71 \cdot 10^{-4} \%$ , в аналогичных травах на площади вулканических лав —  $120 \cdot 10^{-4} \%$ . Концентрация цинка соответственно меняется от  $120 \cdot 10^{-4} \%$  до  $450 \cdot 10^{-4} \%$ ,  $TiO_2$  — от  $200 \cdot 10^{-4} \%$  до  $1800 \cdot 10^{-4} \%$ . В табл. 58 сопоставлено содержание микроэлементов в золе трав и ветвей деревь-

Таблица 58

**Интенсивность биологического поглощения  
и концентрация микроэлементов в золе трав и деревьев  
саванн Восточной Африки**

Элементы	Концентрация, $1 \cdot 10^{-4} \%$		Коэффициент биологического поглощения		Элементы	Концентрация, $1 \cdot 10^{-4} \%$		Коэффициент биологического поглощения	
	травы (6 проб)	ветви акаций (9 проб)	травы	ветви акаций		травы (6 проб)	ветви акаций (9 проб)	травы	ветви акаций
Ti	1 140	230	0,1	0,03	Zn	118	79	1,2	0,8
Mn	1 880	943	1,9	0,9	Mo	57	6	7,1	0,8
V	59	45	0,3	0,2	Nb	59	18	0,9	0,3
Cr	28	12	0,2	0,08	Zr	165	92	0,5	0,3
Ni	39	144	0,6	2,0	Ga	36	4	1,6	0,2
Co	20	12	0,6	0,4	Sr	450	3 340	3,5	25,7
Cu	85	39	1,5	0,7	Ba	440	630	3,0	4,3
Pb	34	21	1,5	0,9					

ев (акаций) из саванн Восточной Африки. Видно, что тяжелые металлы сильнее аккумулируются в травах, а барий и стронций — в деревьях. Следует отметить, что концентрация последнего возрастает с усилением засушливости. В аридных районах южной Танзании мы обнаружили концентрацию стронция в золе ветвей баобаба около  $4500 \cdot 10^{-4} \%$ , а в ветвях акации (одни случай) — в 3 раза большую.

Надземная часть саванновых трав обладает высокой зольностью — от 6 до 10%. Отчасти это обусловлено примесью мелких частиц минеральной пыли, что обнаруживается под микроскопом, а иногда заметна она невооруженным глазом. Количество минеральной пыли составляет 2—3% от веса абсолютно сухого вещества.

надземной части трав. По-видимому, примесь минеральной пыли сказывается на повышенной концентрации галлия, слабо поглощаемого растениями, но содержащегося в значительном количестве в высокодисперсном глинистом материале, энергично переносимом ветром. Но даже после исключения нерастворимой силикатной пы-

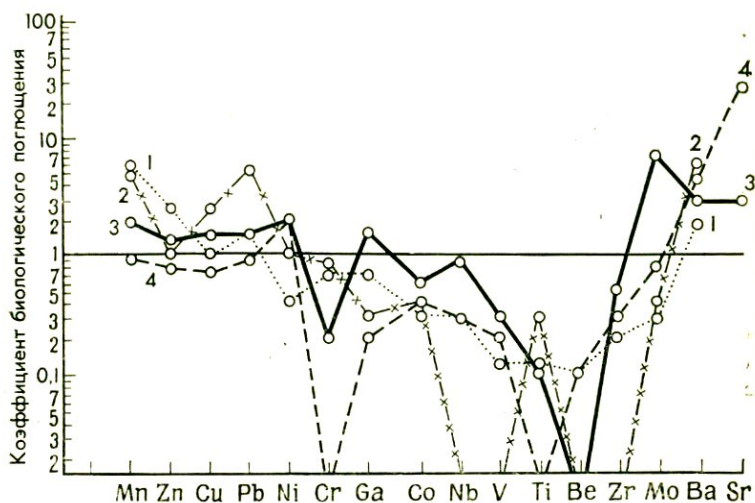


Рис. 34. Коэффициенты биологического поглощения экваториальной растительности Африки:

1 — злаковые травы, горнолуговой пояс Килиманджаро; 2 — ветви деревьев, горный влажный лес Килиманджаро; 3 — злаковые травы, саванна плато Танганьика; 4 — ветви акаций, плато Танганьика

ли сумма зольных элементов в саванновых злаках в 2 раза больше, чем в злаках высокогорных лугов.

Независимо от содержания рассеянных элементов в почвах и почвообразующих породах наиболее активно вовлекаются в биологический круговорот в тропических биоценозах стронций, барий, марганец, цинк, медь, молибден, никель. Величина Кб этих элементов, как правило, больше 1. Наиболее слабо вовлекаются в биологическую миграцию бериллий, цирконий, титан, ванадий. Эти общие черты неодинаково проявляются в разных ландшафтах. На рис. 34 представлены совмещенные графики Кб рассеянных элементов, поглощаемых травянистой растительностью и деревьями тропиче-

ских ландшафтов разной степени атмосферного увлажнения. Интенсивность поглощения марганца и цинка травянистой растительностью горнолуговых ландшафтов Килиманджаро, располагающихся выше 3 тыс. м над уровнем моря, больше, чем травянистой растительностью светлых лесов и саванн плато Танганьики. В свою очередь травянистая растительность саванн более интенсивно поглощает медь, никель и особенно молибден, Кб которого превышает 7. Относительно высокая величина Кб галлия, ниобия и некоторых других элементов в саванновых травах, возможно, связана с упомянутым выше постоянным налетом тонкой силикатной пыли. Деревья горного постоянно влажного, туманного леса Килиманджаро более интенсивно поглощают тяжелые металлы (марганец, цинк, медь, свинец) по сравнению с деревьями сухих лесов плато Танганьики, в которых наиболее активно аккумулируется стронций.

Одна из примечательностей тропиков — ландшафты сезонных болот. Избыток воды в дождливые сезоны, создающийся в депрессиях рельефа и обширных понижениях, затрудняет существование деревьев, но благоприятствует развитию высокотравных злаков. Ландшафты злаковников, состоящих в Африке из представителей родов *Pennisetum*, *Hyparrhenia*, *Themeda*, *Sorghastrum* и др., получили название грэсслендов. В злаках накапливаются марганец, медь, цинк, стронций и молибден. Величина Кб первых четырех элементов составляет несколько единиц, а молибдена — более 10.

Растения пресных вод слабо аккумулируют микроэлементы. В частности, в золе папируса (*Cyperus papyrus*), растущего по берегам Белого Нила, систематически обнаруживаются в количестве  $100n \cdot 10^{-4}\%$  титан и марганец, в количестве  $10n \cdot 10^{-4}\%$  — цинк, барий, ниобий, в количестве  $n \cdot 10^{-4}\%$  — медь.

Особым химизмом обладает мангровая растительность, располагающаяся в пределах приливно-отливной полосы океанических побережий. Мангры состоят из зарослей преимущественно представителей *Rhizophora* и *Avicennia*. В золе этих растений преобладают хлориды и сульфаты натрия, калия, кальция и магния. Избыток солей выделяется листьями. Микроэлементарный состав растительности изучен слабо. В золе мангров северо-западного побережья Кубы мы обнаружили (в  $1 \cdot 10^{-4}\%$ ): цинка от 140 до 230, хрома — 10, меди — 86,

свинца — 20, никеля — от 140 до 230. Для растений, развивающихся под воздействием морских вод, очень условно можно рассчитать коэффициенты биологического поглощения. Тем не менее укажем, что по отношению к глинистой почве Кб цинка, меди и свинца близки к 1, никеля равны  $0,1 \cdot n$ , хрома —  $0,01n$ .

В отношении наиболее распространенных типов тропической растительности необходимо отметить следующее. В постоянно влажных тропических лесах лесная подстилка незначительна. Эти ландшафты характеризуются весьма интенсивным биологическим круговоротом. Обильный опад, равномерно поступающий на протяжении года, быстро перерабатывается почвенными животными и микроорганизмами. Освобождающиеся из органического вещества микроэлементы вновь захватываются растениями. Практически вся огромная масса микроэлементов, доступная для растений, находится в живой фитомассе. Баланс элементов поддерживается главным образом за счет быстрого разложения продуктов опада.

В субаридных ландшафтах светлых лесов и саванн, где в биологический круговорот вовлекаются значительно меньшие массы микроэлементов, имеются некоторые резервы доступных форм вне фитомассы.

### **Микроэлементы в тропических почвах**

Разнообразие биоклиматических условий и неоднородность гипергенного покрова тропической суши обуславливают формирование почв, различающихся содержанием и поведением микроэлементов.

В почвах постоянно влажных тропических лесов среди гумусовых соединений преобладают легкорастворимые агрессивные фульвокислоты. Их в 5—6 раз больше, чем гуминовых кислот. В том случае, когда почвы формируются на рыхлых, хорошо промываемых продуктах выветривания кварцсодержащих кристаллических пород, рН гумусового горизонта около 5. Верхняя часть профиля этих почв сильно выщелочена. В небольшой лесной подстилке аккумулируются некоторые рассеянные металлы. В золе лесной подстилки постоянно влажного леса, расположенного на высоте около 2200 м над уровнем моря на восточном склоне гор Рувензори (экваториальная Африка), мы обнаружили по сравнению с

почвообразующей породой увеличение концентрации титана в 1,4 и марганца в 1,5 раза. Концентрация всех остальных микроэлементов была такой же, как в почвообразующей породе, или их было меньше.

Если почвы дождевых лесов формируются на продуктах выветривания молодых вулканических извержений, богатых щелочами и кальцием, то значительная часть гумусовых кислот нейтрализуется и конденсируется в более крупные, менее подвижные соединения. В результате этого в верхней части профиля происходит накопление гумуса до 6% и более, а величина рН приближается к нейтральной (около 6), хотя фульвокислот все же больше, чем гуминовых. Концентрация некоторых микроэлементов в таких почвах повышена благодаря их высокому содержанию в почвообразующих породах. Несмотря на относительно большое количество гумуса и почти нейтральную реакцию почв, микроэлементы заметно выщелочены. Концентрация их уменьшается в верхней части профиля.

Сильно выщелочены многие микроэлементы также из горнолуговых почв, расположенных на большой высоте над поясом влажных тропических лесов. Степень выщелоченности элемента из верхней части почв характеризуется отношением его концентраций в гумусовом горизонте  $A_1$  и в почвообразующей породе  $C$ . В табл. 59 показано, что величина этого отношения почти для всех элементов меньше 1, особенно она мала для горнолуговых почв. В названных почвах имеется горизонт вымывания, в котором на глубине 80—100 см присутствуют конкреционные новообразования гидрогематитово-гипбситового состава. Концентрация многих рассеянных элементов в конкрециях выше, чем в гумусовом горизонте и примерно соответствует содержанию в почвообразующих породах.

Во влажных саваннах и светлых тропических лесах сезоны дождей длительные. Обильные атмосферные осадки хорошо промывают почвы, реакция которых близка к нейтральной. Пышный травяной покров способствует формированию дернового и гумусового горизонтов. В условиях слабых дождей и короткого влажного сезона полное промывание почвы не обеспечивается, поверхность покрыта травами менее чем на 50%. В результате этого в почвах засушливых саванн и сухих лесов гумусовый горизонт плохо выражен, содержание

гумуса невелико. почвы имеют щелочную реакцию (рН около 7—8).

Сформированные в условиях сезонного атмосферного увлажнения разнообразные красные почвы служат основной базой земледелия и животноводства тропического пояса. Они отражают провинциально-геохимиче-

Таблица 59

Концентрация в горизонте  $A_1$  (1) и отношение концентрации в горизонтах  $A_1 : C$  (2) в почвах гумидных тропических ландшафтов Африки,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Элементы	Кислые почвы дождевого леса Рувензори		Слабокислые почвы дождевого леса Килиманджаро		Горнолуговые почвы Килиманджаро	
	1	2	1	2	1	2
Ti	4 500	0,6	1 200	0,7	18 000	0,4
Mn	1 800	0,6	1 800	0,6	10	0,2
V	180	1,0	290	0,6	290	0,2
Cr	120	0,7	180	1,0	180	1,0
Ni	180	1,5	45	1,0	45	0,4
Co	120	1,7	18	0,6	18	0,3
Cu	7 1	0,6	45	0,6	71	0,6
Pb	71	1,0	29	1,2	18	0,6
Zn	290	1,6	180	1,0	18	0,1
Mo	5	1,0	7	1,0	12	1,7
Be	2	0,4	2	0,1	5	1,0
Sc	18	0,6	12	0,7	12	0,4
Nb	180	1,0	180	1,0	180	0,4
Ga	18	1,0	18	1,0	18	1,0
Zr	180	0,6	710	0,4	710	0,6
Ba	450	1,0	180	1,5	120	1,7

ские особенности почвообразующих пород и хорошо сохраняют их уровни концентрации микроэлементов. Е. Р. Грэхем (Graham, 1953) впервые обнаружил в Австралии связь между минералогическим составом рассматриваемых почв и концентрацией в них некоторых рассеянных элементов. В дальнейшем это явление было изучено С. Райчаудури и Н. Датта (Raychaudhuri, Datta, 1964) в Индии, а нами — в Африке (Добровольский, 1973).

Большая часть микроэлементов распределяется по профилю этих почв равномерно, слабо увеличиваясь или уменьшаясь в гумусовом горизонте. По данным

Р. М. Маккензи (Mckenzie, 1957), содержание микро-элементов в красно-бурых почвах Австралии постепенно уменьшается снизу вверх. Концентрация в почвообразующих породах и отношение концентрации в гумусовом горизонте и породе составляют соответственно: ванадия —  $110 \cdot 10^{-4}\%$  и 0,6; галлия —  $24 \cdot 10^{-4}\%$  и 0,6; меди —  $30 \cdot 10^{-4}\%$  и 0,5; молибдена —  $3,1 \cdot 10^{-4}\%$  и 0,3; кобальта —  $5,7 \cdot 10^{-4}\%$  и 0,1.

Более сложная картина дифференциации элементов в почвах сезонного атмосферного увлажнения обнаружена в Восточной Африке (Добровольский, 1974). В красноцветных отложениях северо-восточной части Танзании, распространенных на кайнозойских вулканах, содержится значительно больше многих рассеянных элементов, чем в отложениях Уганды, покрывающих докембрийские кристаллические породы. Эти особенности почвообразующих пород хорошо отражены в верхнем горизонте красных почв саванн и светлых лесов. В почвах на территории Уганды сосредоточено значительно меньше титана, марганца, ванадия, цинка, бериллия, циркония, ниобия, стронция и бария, чем на территории северного вулканического района Танзании, где содержание ниобия выше кларкового в 11 раз, бериллия и молибдена — в 6, кобальта — в 9, титана и циркония — в 4 раза. В свою очередь в почвах Уганды содержание хрома выше кларкового в 7 раз, меди — в 5 (табл. 60).

Наряду с сохранением геохимических особенностей исходных пород в рассматриваемых почвах происходит определенная дифференциация элементов по профилю. К элементам, концентрация которых в гумусовом горизонте увеличивается по сравнению с почвообразующей породой, относятся хром, никель, кобальт, медь, свинец, бериллий, лантан, иттрий. Величина отношения  $A_1 : C$  перечисленных элементов больше 1. Частично это относится к марганцу, цинку, скандию, стронцию и барию. Концентрация титана, циркония, ванадия, галлия, ниобия, молибдена в гумусовом горизонте меньше, чем в почвообразующей породе. Для указанных элементов отношение  $A_1 : C$  меньше 1. Уменьшение концентрации элементов может быть вызвано или очень слабым их биологическим поглощением, что характерно для титана и циркония, или энергичным вымыванием из растительных остатков, чем, по-видимому, объясняется низкое содержание молибдена.

Валовое содержание микроэлементов в тропических почвах сезонного атмосферного увлажнения выше, чем в почвах бореального и суббореального пояса. Как видно из данных табл. 60, только единичные элементы имеют кларк концентрации меньше 1. В то же время содержание легкоподвижных форм элементов, доступных для

Таблица 60

Концентрация и дифференциация микроэлементов в почвах саванн и светлых лесов Восточной Африки

Элементы	Концентрация в горизонте А <sub>1</sub> , 1·10 <sup>-4</sup> %		Кларк концентрации		Отношение концентрации А <sub>1</sub> : С	
	Уганда (44 пробы)	Танзания (12 проб)	Уганда	Танзания	Уганда	Танзания
Ti	5 820	14 900	1,8	4,5	0,6	0,7
Mn	1 520	2 140	2,2	3,1	1,5	0,9
V	153	271	2,0	3,6	0,8	0,9
Cr	234	160	6,9	4,7	1,6	1,7
Ni	75	93	2,9	3,6	1,1	1,8
Co	48	70	6,6	9,6	1,5	2,1
Cu	104	72	4,7	3,3	1,9	1,2
Pb	52	35	3,2	2,2	2,2	1,4
Zn	125	190	2,5	3,7	1,3	0,9
Mo	5	8	3,8	6,2	0,6	0,9
Be	6	16	2,4	6,4	2,0	1,1
Sc	24	16	2,2	1,5	1,5	0,8
Y	58	64	1,6	1,8	1,2	1,1
La	85	96	1,8	2,1	1,7	1,1
Nb	59	224	2,9	11,2	0,9	0,9
Zr	215	670	1,3	3,9	0,7	0,9
Ga	16	20	0,8	1,1	0,8	0,9
Sr	129	510	0,6	2,2	1,0	0,9
Ba	274	590	0,4	0,9	1,9	0,9

растений, весьма незначительно. Возможно, этим объясняется невысокая интенсивность биологического поглощения большей части микроэлементов травянистой растительностью саванн и тропических лесов, что было отмечено в предыдущем разделе.

Закономерности распределения микроэлементов в гидроморфных почвах тропиков изучены недостаточно. В торфяных почвах, образующихся за счет органических остатков тростниковых зарослей на поймах рек и низменных побережьях озер, обнаружена невысокая

концентрация рассеянных элементов, значительно более низкая, чем в торфяных горизонтах высокогорных луговых почв или в лесной подстилке постоянно влажного тропического леса. Эти выводы согласуются с данными А. И. Обухова (1968) о пониженной концентрации элементов в торфяных гидроморфных почвах Бирмы. По-видимому, торфяники в тропиках не играют той роли активных аккумуляторов рассеянных металлов, которая типична для торфяников бореальной зоны.

Обратимся к микроэлементарному составу мангров. Данные по этому вопросу ограничены результатами изучения мангровых почв Кубы (Добровольский, 1978). Мангровые заросли, располагаясь на границе суши и моря, играют роль своеобразного фильтра, задерживающего рыхлые продукты плоскостного смыва суши и компоненты осадков морской литорали. В силу этого состав мангровых аккумуляций отличается как от покровных отложений суши, так и от осадков шельфа. На Кубе наиболее распространены суглинистые плохо сортированные почвы, менее распространены илистые высококарбонатные и супесчаные бескарбонатные. Профиль этих почв слабо дифференцирован; цвет верхнего горизонта серый или оливково-серый. Реакция слабощелочная (рН 7,2—7,5), содержание карбонатов от 0 до 90%. Количество органического вещества также непостоянно, от 1—3 до 5—6%, причем его большая часть представлена очень мелкими растительными остатками. Среди частиц меньше 0,01 мм органического вещества больше 95%. Среди гумусовых веществ фульватные соединения преобладают над гуматными.

Разновидности мангровых почв различаются концентрацией микроэлементов. В глинистых почвах на порядок больше почти всех элементов, за исключением стронция, которого почти в 100 раз больше в карбонатных (табл. 61). Высокая концентрация титана, марганца, хрома, циркония, бария приурочена к тяжелым минералам, свинца, цинка и меди — к глинистой фракции. Последняя вместе с мелкообломочными частицами является носителем основной массы микроэлементов. В нижней части профиля мангровых почв в результате микробиологической деятельности анаэробных микроорганизмов возникает сероводородная обстановка. Здесь аккумулируются некоторые тяжелые металлы — медь, ванадий, никель, кобальт.

Уровни содержания микроэлементов в почвах очень слабо влияют на их концентрацию в мангровой растительности, которая в основном поглощает элементы из морской воды, насыщающей нижнюю часть почв.

Изложенный материал показывает, что геохимия рассеянных элементов в разных типах тропических почв

Таблица 61

Концентрация микроэлементов в мангровых почвах Кубы,  $1 \cdot 10^{-4}\%$

Элементы	Карбонатные илестые почвы, залив Батабано, горизонт — 0—2 см, общая масса	Суглинистые почвы, северное побережье		
		Горизонт 0—2 см, общая масса	Частицы 0,1—1,0 мм	
			легкая фракция	тяжелая фракция
Ti	1 250	5 000	1 000	>10 000
Mn	400	600	100	2 000
Cr	30	800	20	>10 000
V	12	300	30	200
Ga	2	8	1	10
Ni	21	100	10	100
Co	2	30	2	40
Cu	6	120	3	60
Pb	12	20	3	10
Zn	—	300	20	300
Mo	0,7	1	—	0,7
Zr	65	50	10	1 500
Sc	3	4	1	8
Y	5	10	3	20
Yb	0,5	1	—	3
Nb	—	5	3	10
Ba	50	300	—	1 000
Sr	2 250	40	—	70

сильно различается. Для наиболее распространенных типов почв можно отметить два обстоятельства: во-первых, высокие уровни содержания многих элементов в сочетании с очень низкой концентрацией легкоподвижных доступных для растений форм и, во-вторых, хорошую связь микроэлементарного состава почв, почвообразующих и коренных пород, что способствует формированию региональных особенностей содержания отдельных элементов или их групп.

## Водная миграция рассеянных элементов в тропических ландшафтах

Водная миграция химических элементов в ландшафтах тропиков развивается в условиях, отличающихся от бореальных и суббореальных. В первую очередь это связано с тем, что в пределах тропического пояса выпадает наибольшее количество атмосферных осадков, значительная часть которых возвращается в океан с речным стоком. По этой причине высокие значения годового водного стока (более 600 мм слоя воды) приходится на тропические районы. Реки, обладающие самым большим стоком, находятся в тропиках. Одна Амазонка в течение года сбрасывает в океан столько же воды, сколько ее выносят крупнейшие реки внетропической территории — Миссисипи с Миссури, Янцзы, Енисей, Лена, Маккензи, Обь с Иртышом, Амур, Дунай и Рейн, вместе взятые. Кроме Амазонки и Конго по 400 км<sup>3</sup> воды и более в год поставляют воду в океан Замбези и Нигер в Африке, Иравади и Меконг в Юго-Восточной Азии, Ориноко и Парана в Южной Америке.

Реки ежегодно выносят огромное количество вещества с тропической суши. Еще большие массы его перемещаются с поверхностным стоком внутри континентов, не покидая их границ. В то же время в водах тропических ландшафтов концентрация рассеянных элементов очень невелика. В реках экваториальных лесов концентрация микроэлементов ниже, чем в реках лесов умеренного пояса. В водах засушливых тропиков концентрация увеличивается, но, как правило, не достигает уровня, обычного для аридных ландшафтов умеренного пояса.

Рассмотрим миграцию микроэлементов в поверхностных водах на примере Бирмы. Центральная равнинная часть этой страны засушливая, количество осадков 500—700 мм/год, длительность сезона дождей 4—5 месяцев. С севера, запада и востока центральная равнина окружена горными районами, получающими 1500—2000 мм в год и больше. Здесь развиты влажно-тропические ландшафты. Микроэлементы в почвах и водах Бирмы изучены А. П. Обуховым (1968). Используя данные этого автора, мы сопоставили распределение рассеянных элементов в речных водах влажных и засушливых районов в разные сезоны года, а также рассчитали их коэффициенты водной миграции (табл. 62).

Растворимые формы тяжелых металлов содержатся примерно в одинаковом количестве в водах хорошо и недостаточно увлажняемых районов. Стронция и бора больше в водах засушливых ландшафтов. На концентрацию элементов влияет внутритроговая ритмика атмос-

Таблица 62

Концентрация (мкг/л) и коэффициенты водной миграции (Кв) микроэлементов в речных водах Бирмы

Элементы	Хорошо увлажняемые районы				Засушливые районы р. Иравади			
	р. Ситанг (сезон дождей)		р. Пегу (сухой сезон)		сезон дождей		сухой сезон	
	мкг/л	Кв	мкг/л	Кв	мкг/л	Кв	мкг/л	Кв
Sr	1,6	0,05	2,5	0,7	2,0	0,1	6,0	0,2
B	0,9	0,7	3,5	2,1	1,0	1,3	2,4	1,9
Mn	34,0	0,4	0,2	0,002	0,5	0,009	0,2	0,002
Cr	1,0	0,2	0,2	0,04	0,3	0,1	0,1	0,02
V	1,0	0,1	1,0	0,008	0,1	0,02	0,2	0,02
Pb	0,5	0,25	0,5	0,08	0,4	0,3	0,3	0,14
Cu	0,5	0,2	0,06	0,06	0,2	0,1	0,2	0,07
Ni	0,5	0,15	0,1	0,02	0,1	0,05	0,1	0,03
Co	0,1	0,1	0,1	0,08	0,1	0,2	0,1	0,1
Mo	0,06	0,4	0,05	0,2	0,1	1,0	0,1	0,6
Sn	0,08	0,2	0,05	0,1	0,1	0,5	0,1	0,3
pH	7,5		7,8		6,7		7,3	
Сумма солей, мг/л	128		166		80		130	

ферного увлажнения. В сезоны дождей слабо, но отчетливо повышается концентрация тяжелых металлов, в сухие сезоны — стронция и бария. Это в равной степени относится как к гумидным, так и к аридным районам, хотя в последних отмеченное явление более ясно выражено: в сухое время концентрация стронция и бора в речных водах возрастает в 2—3 раза.

Обращает на себя внимание очень низкая концентрация растворимых форм элементов. Она значительно меньше средних данных для речных вод мира (см. глава IV, табл. 18). Отсутствие сведений о содержании рассеянных элементов в атмосферных осадках не позволя-

ет оценить поступление элементов этим путем. Если даже принять минимальные из известных данных, то вклад атмосферных выпадений может быть весьма ощутимым в силу большого объема выпадающих осадков. Например, при концентрации меди в 1 мкг/л и при количестве осадков 1000 мм/год на каждый квадратный километр ежегодно выпадает около 1000 г металла. Такого количества вполне достаточно для поддержания имеющейся концентрации меди в речных водах. Разумеется, перераспределение микроэлементов между компонентами ландшафтов очень сложно, выпадающие из атмосферы металлы лишь частично выносятся речным стоком. Для выяснения баланса рассеянных элементов в разных типах ландшафтов требуются специальные исследования. Тем не менее важное значение атмосферных выпадений в условиях тропиков совершенно очевидно. Заметим, что значительная часть атмосферной влаги, а следовательно, и микроэлементов поступает с океана.

Интенсивность вовлечения в водную миграцию микроэлементов в тропических ландшафтах также невелика. Величина их коэффициентов водной миграции в реках Бирмы ниже средних значений для рек мира. Особенно малы Кв рассеянных металлов, они в десятки раз ниже для меди, никеля, молибдена, в несколько раз — для хрома, ванадия, олова. Кв свинца наиболее близок к общемировым значениям. Фактические данные показывают, что, несмотря на обильные атмосферные осадки, степень вовлечения в водную миграцию микроэлементов явно понижена. По-видимому, это объясняется двумя причинами: во-первых, как отмечено выше, рассеянные элементы значительно более прочно закреплены в красноцветных продуктах тропического выветривания и развитых на них почвах, чем в покровных отложениях и развитых на них почвах бореальных и суббореальных ландшафтов; во-вторых, тропические фитоценозы прочно задерживают микроэлементы и очень слабо выпускают их из системы биологического круговорота. Судя по величине Кв, среди тяжелых металлов наиболее хорошо образует воднорастворимые формы молибден. Интенсивность вовлечения в водную миграцию очень мала у марганца, ванадия, никеля.

Концентрация микроэлементов в водах, просочившихся через почву, возрастает по сравнению с речными

водами. И. Тарди (Tardy, 1969) определил содержание некоторых элементов в грунтовых водах, насыщающих разрушенные граниты одного из районов Берега Слоновой Кости. Годовое количество осадков, выпадающих в районе, около 1200 мм, продолжительность сухого сезона 5—6 месяцев. В табл. 63 приведены медианные

Таблица 63

Колебание концентрации микроэлементов по сезонам года в грунтовых водах Берега Слоновой Кости

Элементы	Сезон дождей		Сухой сезон		Элементы	Сухой сезон		Сезон дождей	
	концентрация, мкг/л (59 проб)	Кв	концентрация, мкг/л (54 пробы)	Кв		концентрация, мкг/л (59 проб)	Кв	концентрация, мкг/л (54 пробы)	Кв
Sr	5	1,6	10	2,9	Ti	1,0	0,02	1,1	0,02
Ba	4	0,15	10	0,4	Ni	<0,4	<3,0	1,1	7,7
Rb	2	0,3	4	0,6	Cr	0,5	1,7	1,0	3,1
Li	0,5	0,5	1	0,8	Pb	1,0	1,8	0,5	0,8
Mn	2	0,2	7	0,6	V	<0,3	<0,2	0,3	0,2
Cu	1,5	5,1	2	6,3	Mo	<0,3	<7,0	0,3	7,3

значения данных упомянутого автора для сухого и дождливого сезонов, а также рассчитанные нами величины Кв микроэлементов по отношению к среднему составу гранитов. Величина рН грунтовых вод (5—5,5) и сумма растворенных соединений (около 30 мг/л) при смене сезонов почти не меняются, но содержание микроэлементов закономерно колеблется. Концентрация стронция, бария, рубидия, лития и некоторых других элементов увеличивается во время сухого сезона, а свинца, титана, меди слабо меняется или даже возрастает в период дождей. В целом концентрация воднорастворимых форм микроэлементов в грунтовых водах в тропиках значительно выше, чем в реках этих районов, хотя часто ниже общепланетарных показателей для речных вод.

Значительно более активно происходит водная миграция форм, связанных с высокодисперсным минеральным веществом. Исходя из данных, полученных А. И. Обуховым для рек Бирмы, мы рассчитали среднее содержание некоторых элементов во взвесах этих рек. Эти величины значительны (табл. 64). Разделив их на

кларки соответствующих элементов гранитного слоя земной коры, можно получить коэффициенты обогащения, показывающие, в сколько раз обогащен материал взвесей. Оказалось, что концентрация многих тяжелых металлов в речных взвесах, как правило, в 2—3 раза больше кларков и примерно соответствует их содержанию в глинистых океанических илах.

Содержание взвесей в речной воде в сухой сезон составляет от 0,2 до 0,8 г/л, а в период дождей — от 1,0

Таблица 64

Микроэлементы во взвесах р. Иравади

Элементы	Концентрация в сухом веществе взвесей, $1 \cdot 10^{-4}\%$	Коэффициент обогащения	Отношение масс годового выноса — раствор	Элементы	Концентрация в сухом веществе взвесей, $1 \cdot 10^{-4}\%$	Коэффициент обогащения	Отношение масс годового выноса — раствор
Ti	5 000,0	1,5	10 000 · п	Cr	98,6	2,9	100 · п
Mn	1 102,5	1,6	100 · п	Cu	55,3	2,5	100 · п
V	142,5	1,9	1 000 · п	Co	21,0	2,9	1 000 · п
Ni	107,8	4,1	1 000 · п	B	53,5	5,4	10 · п

до 2,5 г/л. Содержание суммы водно-растворимых солей соответственно равно от 80 до 100 и от 130 до 160 мг/л. Ориентировочные расчеты показывают, что Иравади выносит в год около  $500 \cdot 10^6$  т взвесей и примерно в 10 раз меньшее количество растворенных соединений. Так как концентрация микроэлементов в растворимом веществе значительно ниже, чем во взвесах, то соотношение масс, вынесенных в виде растворов и в формах, связанных с высокодисперсными взвесями, еще более контрастно.

Речные взвеси в основном состоят из продуктов плоскостного смыва почв. Большая часть этих продуктов, энергично смываемых в сезоны дождей, не достигает рек и переносится в относительно пониженные участки поверхности. Одновременно в понижениях в дождливые периоды сильно поднимается уровень грунтовых вод или образуется горизонт сезонной верховодки. В условиях сезонного грунтового увлажнения формируются так называемые вертисоли — серые и черные слитые тропические почвы, отвечающие ранее упомянутым ландшафтам грэсслендов.

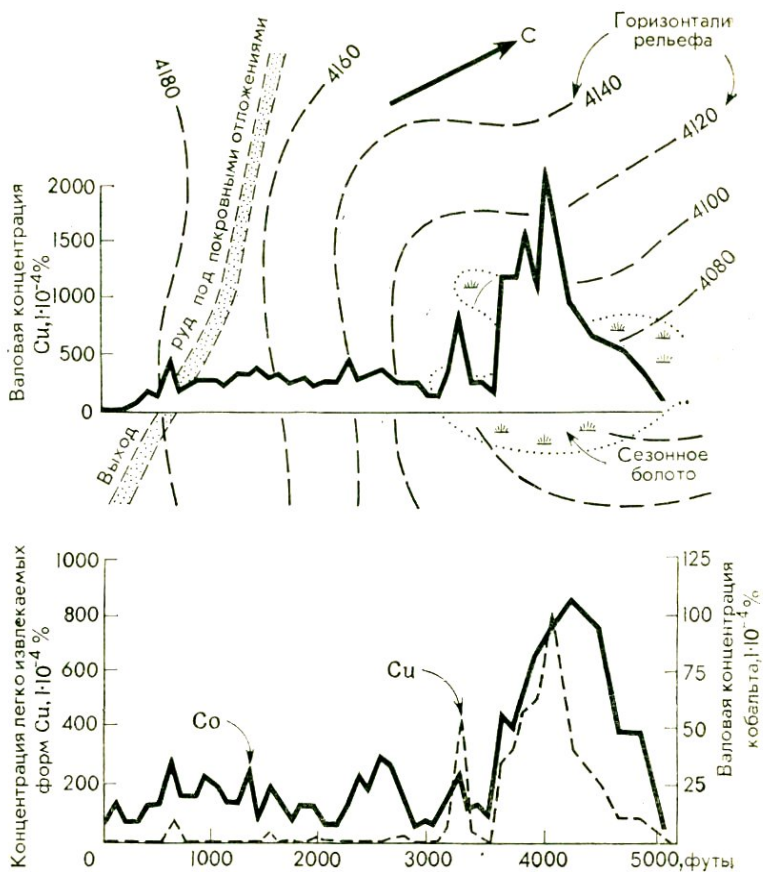


Рис. 35. Накопление меди и кобальта в почвах дамбо за счет переотложения рудного материала, Замбия (по J. Webb, J. Tooms, 1959, из X. Хокса, Дж. Уэбба, 1964)

Черные слитые почвы особенно характерны для тропических стран с более или менее продолжительным сухим сезоном. Они заболачиваются во время дождей на относительно недолгое время; проявления оглеивания в них выражены очень слабо или отсутствуют. Содержание гумуса невелико (1—3%), но устойчивые органико-минеральные частицы, смываемые дождями с поверхности почв, создают черный или темно-серый цвет. Темная окраска, высокая карбонатность, глинистость и

слитость почвенной массы, разбитой в сухое время глубокими трещинами, — главные признаки этих почв. Они широко распространены на территории саванн и светлых тропических лесов, где занимают 15—20% общей площади. В частности, черные почвы характерны для сезонных болот в замкнутых депрессиях рельефа, называемых в Замбии дамбо, а в Танзании — мбуга. Микроэлементарный состав этих почв, представляющих собой как бы среднюю пробу продуктов плоскостного смыва окружающих почв, хорошо отражает их провинциальные геохимические особенности. То, что вскрывается при анализе многочисленных образцов автоморфных почв, обнаруживается на небольших участках вертисолей. Мы изучили микроэлементы двух сезонных болот Восточной Африки (Добровольский, 1973). Материал первого образца образован за счет смыва почв, развитых на продуктах выветривания базальтовых и фonoлитовых лав, второго — пород кристаллического основания. Концентрация титана, бериллия, циркония, иттрия, ниобия, марганца в почвах первого участка в несколько раз превышает среднепланетарные значения. Почвы второго участка содержат значительно больше хрома, никеля, кобальта. Если в пределах водосбора находятся выходы рудных тел, то растворимые и сорбированные формы металлов накапливаются в почвах сезонных болот, образуя геохимические аномалии (рис. 35).

## ТЕХНОГЕННОЕ РАССЕЯНИЕ И ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

---

### Проблема загрязнения тяжелыми металлами

Многие элементы, содержащиеся в земной коре в количестве менее 0,1%, в первую очередь металлы, представляют большую ценность для человечества. На протяжении всей истории развития общества их производство постепенно возрастало и стало необходимым условием существования современной цивилизации.

В середине XX в. в связи с научно-технической революцией обозначился гигантский рост потребления минеральных ресурсов. В сферу промышленного производства во все большем количестве вовлекаются самые различные виды полезных ископаемых: как традиционные, применяющиеся с отдаленного времени, так и новые. Достаточно вспомнить медь и свинец, выплавлявшиеся еще на заре металлургии и обеспечивавшие различные культуры бронзового века, или титан, бериллий, цирконий, германий и другие, без которых невозможны новые отрасли промышленности — радиотехника, электроника, реактивная техника (рис. 36).

Производственная деятельность человечества стала мощным геохимическим фактором, влияющим на перераспределение элементов на поверхности Земли, в биосфере. Миграцию химических элементов, происходящую благодаря хозяйственной деятельности человеческого общества, А. Е. Ферсман назвал техногенной, а сумму процессов, вызывающих эту миграцию, — техногенезом. Нарастающие масштабы промышленного производства влекут за собой далеко идущие последствия. Если в первой половине текущего столетия беспокойство вызывали перспективы нехватки сырья, то во второй половине обнаружилась более серьезная опасность, а именно — изменение состава среды, окружающей человека.

Проблемы, связанные с загрязнением, сложны и многообразны. Для оценки роли каждого загрязнителя требуются особые подходы. Например, последствия загрязнения окружающей среды нефтепродуктами и отходами

цементного производства имеют очень мало общего. Пути техногенного влияния на геохимические циклы углерода и серы столь же различны, как и проблемы, порожденные загрязнением этими элементами. Мы рассмотрим только круг вопросов, связанных с техноген-

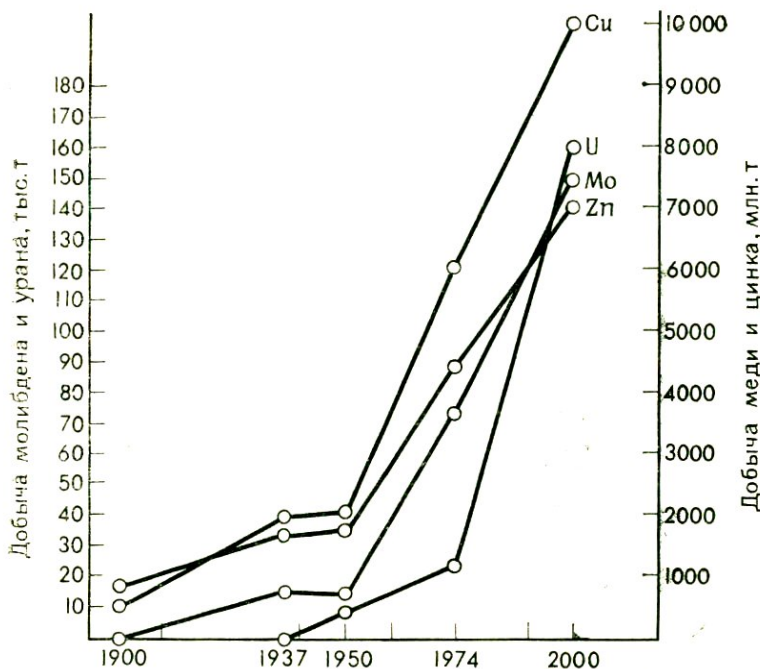


Рис. 36. Рост добычи металлов на протяжении XX в.

ным поступлением в биосферу рассеянных элементов, преимущественно металлов. При всем различии их свойств все они являются элементами-примесями. По этой причине их концентрация может возрасти в десятки и сотни раз при сохранении общего состава среды. Вода остается водой, а почва почвой, в то время как содержание в них ртути увеличивается в десятки раз.

Случаи массового отравления населения ртутью, кадмием, свинцом в ряде мест Японии, Ираке, Пакистане, Гане, Гватемале, гибель птиц и сильное загрязнение водоемов в США и некоторых странах Западной Европы

вызвали беспокойство широкой международной общественности. Начиная с 1972 г., когда в Стокгольме состоялась специальная конференция ООН по проблемам охраны окружающей среды, тяжелые металлы рассматриваются как особо опасные загрязнители.

Главная опасность рассеянных металлов заключается не в явном отравлении, а в том, что они способны постепенно концентрироваться в пищевых цепях и в силу этого воздействовать на функционирование отдельных звеньев биосферы и даже влиять на человека.

По правилу трофической пирамиды органическое вещество каждого из последующих звеньев пищевой цепи прогрессивно уменьшается. Количество же поглощенного металла сохраняется, и, следовательно, его концентрация последовательно возрастает. Как неоднократно отмечалось выше, небольшое повышение концентрации рассеянного элемента в почве в результате естественных природных процессов или загрязнения не представляет исключительного события и не вызывает угнетающего действия на местный фитоценоз. Растения, поглощая металлы, лишь дополнительно увеличивают их концентрацию в своих тканях. У травоядных животных еще больше концентрируются металлы в отдельных органах, хотя они также могут не страдать от этого. Человек же, употребляя в пищу мясные и молочные продукты, получает наибольшую концентрацию. Кроме того, рассеянные элементы поступают в организм человека не только с продуктами питания и питьевой водой, но также с воздухом, где они присутствуют в виде тонких аэрозолей. Следует подчеркнуть, что подобные концентрации, как правило, не настолько значительны, чтобы вызвать отравление, но их длительное воздействие может иметь генетические последствия.

В программе глобального мониторинга (Мунп, 1973), принятого ООН, среди наиболее опасных загрязнителей фигурировали три металла: свинец, кадмий и ртуть. В докладе исполнительного директора программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП) за 1980 г. к ним дополнительно добавлены медь, олово, ванадий, хром, молибден, марганец, кобальт и никель, а также сурьма, мышьяк и селен (Состояние окружающей среды, 1980).

При высокой концентрации большинство рассеянных элементов, находящихся в форме, доступной для погло-

щения живыми организмами, могут быть потенциальными токсикантами. Многие остаются пока еще неясными. Каково соотношение на глобальном уровне техногенного привноса с массами элементов, поступающими в результате природных процессов миграции? Что представляют собой формы нахождения техногенных элементов-загрязнителей и какова их степень участия в миграционных циклах? Как поведут себя загрязнители в разных ландшафтно-геохимических условиях? Как приблизиться к оценке предельно допустимых концентраций тяжелых металлов в таких сложных многокомпонентных средах, как почва? Ответить на эти и многие другие вопросы невозможно без учета данных о поведении рассеянных элементов на поверхности Земли.

### **Глобальная оценка техногенного поступления рассеянных элементов в биосферу**

Для объективной оценки техногенного загрязнения прежде всего необходима количественная характеристика поступления рассеянных элементов в биосферу. В настоящее время их мировая добыча, по расчетам автора, может быть охарактеризована следующими величинами (без СССР и социалистических стран, т/год):

$n \cdot 10^7$ : Mn

$n \cdot 10^6$ : Cu, Zn, Pb, Ba, Br, F

$n \cdot 10^5$ : Ni, B, Sn

$n \cdot 10^4$ : Mo, As, Sb, U, W, Co, Cd, Ti, V

$n \cdot 10^3$ : Hg, Ag, Sr, J, TR, Nb, Se, Sr

$n \cdot 10^2$ : Be, Ta, Ge

$n \cdot 10$ : Ga, Jn

Конечным этапом горнорудного и металлургического производства является концентрация металлов. Вместе с тем все стадии производства металлов, равно как и их последующее использование, сопровождаются интенсивным рассеянием. Пути техногенного рассеяния металлов многообразны; важнейшим является их выброс в атмосферу при высокотемпературных технологических процессах (металлургия, обжиг цементного сырья, сжигание минерального топлива и др.). Значительная часть полезных компонентов теряется задолго до поступ-

ления руды в металлургический передел при транспортировке, обогащении, сортировке. С 1965 по 1975 г. таким путем во всем мире было рассеяно: меди — 600 тыс. т, цинка — 500, свинца — 300, молибдена — 50 тыс. т (Беус и др., 1976).

Большие массы элементов рассеиваются непосредственно в металлургическом производстве. Помимо главного металла руды содержат многочисленные примеси. В медно-никелевых рудах имеется примесь селена и теллура, в цинковых — кадмия и индия, в железных — меди, свинца, мышьяка и др., в бокситах — галлия. Как правило, эти примеси не улавливаются и уходят с дымом в атмосферу. В СССР на протяжении 1975—1980 гг. извлечение металлов из руд в целом возросло на 1—2%, в том числе степень извлечения цинка из медно-цинковых руд увеличилась более чем на 10% (Быховер, 1979). Массы этих металлов раньше терялись, загрязняя окружающую среду.

Добываемые металлы в результате хозяйственной деятельности практически полностью рассеиваются в окружающей среде. Огромные массы металлов используются в химической, бумажной, электротехнической и других отраслях промышленности и уходят с промышленными стоками. Столь же крупные массы металлов истираются и рассеиваются во время работы различных машин и механизмов. Примером могут служить алкилы свинца, используемые в качестве добавок в бензин, а также использование ртути и мышьяка для изготовления ядохимикатов для сельского хозяйства. Весьма большое количество цветных металлов рассеивается в быту, накапливаясь в коммунально-бытовых стоках и твердых отходах. Таким образом, уровни добычи металлов одновременно свидетельствуют об интенсивности загрязнения ими окружающей среды.

Кроме отраслей промышленности, производящих или использующих металлы, имеются и другие источники их техногенного рассеяния. При производстве цемента в атмосферу выбрасываются крупные массы свинца, ртути, стронция. Загрязнение рассеянными металлами происходит при изготовлении фосфорных удобрений и внесении их в почву.

Наиболее активное рассеяние многих элементов связано с сжиганием минерального топлива, главным образом каменного угля. В общемировом энергетическом ба-

лание использование минерального топлива для выработки электроэнергии играет ведущую роль. Исходя из сведений о количестве сжигаемого каменного угля (Шведов, 1974) и средней концентрации элементов в каменных углях (см. табл. 23), мы рассчитали поступление рассеянных элементов в окружающую среду на протя-

Таблица 65

Рост поступления рассеянных элементов в окружающую среду в результате сжигания каменного угля на протяжении XX в.

Элементы	1900 г.		1970 г.		1980 г.		2000 г. (прогноз)	
	всего, тыс. т	на 1 км <sup>2</sup> суши, г/км <sup>2</sup>	всего, тыс. т	на 1 км <sup>2</sup> суши, г/км <sup>2</sup>	всего, тыс. т	на 1 км <sup>2</sup> суши, г/км <sup>2</sup>	всего, тыс. т	на 1 км <sup>2</sup> суши, г/км <sup>2</sup>
Mn	77,5	517	201,5	1 343	426,3	2 842	675,8	4 505
Zn	25,0	167	65,0	433	137,5	917	218,0	1 453
Cr	9,0	60	23,4	156	49,5	330	78,5	523
V	8,5	57	21,1	147	46,8	312	74,1	494
Cu	5,5	37	14,3	95	30,3	202	48,0	320
Pb	5,0	33	13,0	87	27,5	183	43,6	291
Ni	2,5	17	6,5	43	13,8	92	21,8	145
Ge	1,5	10	3,9	26	8,3	55	13,1	91
Co	1,0	7	2,6	17	5,5	37	8,7	58
Mo	1,0	7	2,6	17	5,5	37	8,7	58
Ag	0,8	5	2,0	13	4,1	27	6,5	43
Sn	0,6	4	1,6	11	3,3	22	5,2	35
Hg	0,1	0,7	0,3	2	0,6	4	0,9	6
Ti	800,0	5 333	2 080	13 867	4 400,0	29 333	6 976,0	46 507
Zr	35,0	233	91,0	607	192,5	1 283	305,0	2 035
Ga	2,3	13	5,9	39	12,4	83	19,6	131

жении XX в. При всей своей ориентировочности величины годового поступления элементов дают представление о порядках масс и свидетельствуют о неуклонном их росте, включая прогноз на 2000 год (табл. 65).

Величины, отнесенные к единице площади суши, условны и приведены лишь для приближенных балансовых сопоставлений. В действительности распределение производственных выбросов в пространство очень неравномерно. Этот вопрос будет специально рассмотрен ниже. Формы нахождения элементов в выбросах также достаточно не изучены. Есть основание предполагать, что основная часть титана, циркония и галлия связана

в угольных шлаках. Поэтому перечисленные элементы помещены в самом низу таблицы.

Таковы главные пути техногенного поступления рассеянных элементов в биосферу. Можно сопоставить величину этих поступлений с массами элементов, участвующими в основных потоках природной миграции в биосфере. Для удобства сравнения цифры таблицы 66 округлены.

Таблица 66

Сопоставление масс рассеянных элементов, вовлеченных в техногенную и природную миграцию, по состоянию на 1/1 1975 г., тыс. т/год

Элементы	Техногенная миграция				Элементы	Природная миграция			
	Годовая добыча	Выделение при сжигании каменного угля	Захват годовым приростом растительности суши	Вывос растворенных форм с речным стоком		Годовая добыча	Выделение при сжигании каменного угля	Захват годовым приростом растительности суши	Вывос растворенных форм с речным стоком
Mn	8 500	310	41 400	370	Sb	52	—	1	37
Cu	6 000	23	1 700	260	Co	26	4	173	11
Zn	4 400	100	8 600	740	Cd	26	2,5	1	7,4
Pb	2 400	20	430	37	Ti	20	3 200	5 600	110
Cr	2 000	37	310	37	Ag	10	3	7	11
Ni	560	10	350	74	Hg	5,5	0,5	2	2,6
Sn	180	3	69	19	Zr	2	140	300	96
As	80	—	60	74	Ge	0,5	6,0	—	—
Mo	73	4	100	37					

Сопоставление на глобальном уровне показывает, что эти величины вполне соизмеримы. Количество марганца, хрома, свинца, поступающее в результате сжигания угля на протяжении года в биосферу, близко к величине выноса их растворимых форм с водным стоком со всей суши. Техногенное поступление титана, циркония и галлия превышает вынос этих элементов в виде растворов, хотя оно меньше, чем захватывается приростом растительности суши. Годовая добыча меди, свинца, олова, кадмия значительно превышает и вынос растворимых форм, и годовой захват растительностью. При сжигании угля рассеивается больше германия, чем его добывается из недр и чем то количество его, которое мигрирует в биологическом круговороте.

При учете выноса огромных масс рассеянных элементов, связанных с речными взвесями, становится очевидным, что пока природная миграция превосходит их техногенное поступление. Тем не менее в первом приближении можно считать, что техногенный привнос в биосферу многих рассеянных элементов имеет одинаковый порядок с их массами, вовлекаемыми в естественную миграцию.

Прогрессирующий рост производства и потребности новых отраслей промышленности позволяют предполагать увеличение техногенного поступления металлов в биосферу и его превышение над природными потоками миграции. Эти соображения, подтверждаемые также видом индустриальных пейзажей с умирающей биотой, говорят об имеющем иногда место необратимом ухудшении окружающей среды.

При более детальном рассмотрении вопроса следует заметить, что в вышеприведенном балансе сравнивались, с одной стороны, определенные формы (воднорастворимые и доступные для растений), а с другой — суммарное количество элементов, поступающих в биосферу при выплавке металлов или сжигании угля. Поведение элементов, присутствующих в виде примесей в разных видах выбросов и отходов, сильно различается. Элементы, связанные в шлаках, весьма прочно закреплены и освобождаются из них так же медленно, как из вулканических лав. Твердые пылевые частицы оседают из атмосферы со скоростью, пропорциональной их размерам. Пары конденсируются и растворяются атмосферными осадками или сорбируются аэрозолями. Поэтому наряду с глобальным балансом масс техногенной и природной миграции рассеянных элементов большой интерес представляет изучение их рассеяния из конкретных источников загрязнения — промышленных предприятий, тепловых электростанций и пр.

### **Локальные проявления загрязнения — техногенные геохимические аномалии**

Ореолы рассеяния тяжелых металлов вокруг различных источников загрязнения хорошо фиксируются в почве, растительности, снеговом покрове. Четкие геохимические аномалии образуются в результате деятельности металлургических предприятий. В зависимости от масштабов

производства ореолы рассеяния свинца, цинка, кадмия, меди, никеля и других имеют протяженность до 30—40 км.

В пределах этих аномалий обычно выделяются две зоны. Первая, непосредственно примыкающая к предприятию, характеризуется разрушением исходного природного комплекса (ландшафта). В ней часто отсутствует растительность, в значительной мере нарушен почвенный покров, исчезают населявшие его животные и микроорганизмы. Во второй, более обширной зоне заметно угнетение, реже исчезновение отдельных составных частей биоты. В периферической части этой зоны природный комплекс сохраняется без изменений, хотя в его компонентах (почвах, растительности) отмечается повышенное содержание элементов-загрязнителей.

Вокруг мощного источника загрязнения, каким служит крупный медно-никелевый комбинат в Сэдбери (Канада), зона сильного повреждения имеет радиус 3—5 км. Вторая зона распространяется до 20 км. В первой зоне биота и почва практически уничтожены, ежегодно на поверхность поступает меди и никеля в несколько сотен и даже тысяч раз больше по сравнению с глобальным фоном. Концентрация никеля в почве по направлению от источника к периферии убывает очень быстро в зависимости, близкой к гиперболической. На протяжении второй зоны происходит постепенное убывание концентрации по линейной зависимости до уровня местного геохимического фона. В этой зоне имеет место лишь нарушение отдельных компонентов биоценоза.

Предприятия цветной металлургии меньшей мощности, чем комбинат в Сэдбери, имеют не столь обширные ореолы рассеяния. Зона сильного повреждения ландшафта обычно распространяется на 1—2 км. Годовое поступление металлов из атмосферы превышает геохимический фон во многие десятки и даже сотни раз. Вторая зона характеризуется неравномерностью концентраций металлов в почве и в условиях гумидных ландшафтов распространяется на несколько километров. По данным американского геохимика М. Флейшера, вокруг свинцово-цинкового завода в Ист-Хелен (Монтана, США) радиус техногенного рассеяния цинка несколько более 7 км. Близкие величины характерны для аналогичных предприятий юго-восточной Англии

(Colbourn *et al.*, 1975). В степных ландшафтах протяженность техногенных геохимических аномалий увеличивается; заводы цветной металлургии сопровождаются ореолами рассеяния свинца, цинка, меди, мышьяка с радиусом от 5 до 16 км (Санитарная охрана почв, 1971). В случае такого крупного плавильного предприятия ореол техногенного рассеяния распространяется до 25—30 км. Содержание металлов-загрязнителей от источника к фону убывает в степенной зависимости независимо от того, является ли металл главным компонентом или примесью в руде (рис. 37).

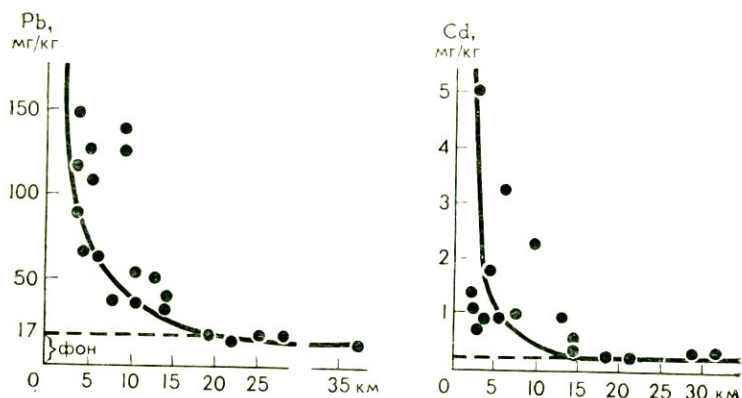


Рис. 37. Изменение концентрации главного металла (свинца) и примеси (кадмия) в техногенном ореоле рассеяния в почвенном покрове (Н. Г. Зырин и др., 1980)

Концентрация: 1 — свинца; 2 — кадмия

Концентрация техногенно рассеиваемых элементов в снеговом покрове значительно меньше, чем в почве. Вокруг свинцово-плавильного завода в Тиккурила, расположенного в окрестностях Хельсинки (Финляндия), выделяется зона сильного загрязнения почвы с содержанием свинца в 24 раза больше местного геохимического фона ( $378 \cdot 10^{-4}\%$  в пахотном горизонте). Ее протяженность около 500 м от завода. Далее до 2 км концентрация металла снижается, но остается в несколько раз больше фоновой. В конце зимы в снежном покрове содержание свинца убывает очень быстро от источника

загрязнения: на расстоянии 10—200 м от завода — 10—47 кг/га, на расстоянии 1 км — 1—1,3 кг/га, на расстоянии 2,5—3,5 км — 0,3—0,2 кг/га (Тойкка, 1980).

Размеры аномалий зависят не только от производительности предприятий, но и от многих других факторов: длительности работы производства, технологии и пр. Весьма важную роль играет высота источника выбросов в атмосферу. Согласно расчетам М. Е. Берлянда (1968), при высоких дымовых трубах значительная концентрация выбросов создается в приземном слое атмосферы на расстоянии 10—14 Н, где Н — высота трубы. Для труб высотой 10—15 м максимальные концентрации в воздухе образуются в непосредственной близости от источника.

Соотношение концентраций техногенно рассеиваемых металлов в воздухе, атмосферных осадках, растительности и почве сложное. Коллектив авторов провел исследования вокруг плавильных заводов в условиях умеренного приморского муссонного климата с осадками около 1000 мм в год (Геохимия зоны гипергенеза, 1976). Зона максимальных концентраций металлов в воздухе распространяется до 2 км от источника. Здесь содержание металлов в приземном слое атмосферы в 100—1000 раз выше местного геохимического фона, а в снеге — в 500—1000 раз. От 2 до 4 км располагается вторая зона, где концентрация металлов в воздухе примерно в 10 раз ниже, чем в первой. Намечается третья зона протяженностью от 4 до 10 км, в которой лишь отдельные пробы показывают повышенную концентрацию металлов.

Первая и вторая зоны загрязнения приземного слоя воздуха совпадают с зонами разрушения ландшафта и угнетения растительности. Ореол рассеяния металлов в снеговом покрове меньше, чем в атмосфере, но область осаждения продуктов выбросов на листьях деревьев практически совпадает с атмосферным ореолом.

Важно отметить, что по мере удаления от источника соотношения разных форм рассеивающихся элементов меняются. В первой зоне водно-растворимые формы составляют всего 5—10%, а основную массу выпадений образуют мелкие пылевые частицы сульфидов и оксидов. Относительное содержание водно-растворимых форм свинца на расстоянии 1,5 км от источника равно 55%, а в 4—5 км — 80—90%. Следовательно, вблизи источника загрязнения осаждается основная часть твер-

дых пылевых частиц, а водно-растворимые формы переносятся дальше и вымываются из атмосферы атмосферными осадками.

Теоретически техногенные аномалии должны представлять собой систему концентрических окружностей, в которых от центра (источника загрязнения) к периферии убывает концентрация рассеивающего элемента. В реальных условиях под влиянием преобладающих ветров и режима атмосферных осадков концентричность нарушается, ширина зоны сильно меняется. Движение воздушных масс, переносящих аэрозоли, корректируется рельефом. В силу этого техногенные аномалии тяжелых металлов могут быть вытянутыми и иметь неправильные очертания.

Конфигурация аномалий еще более усложняется соотношением техногенных поступлений с природными концентрациями одних и тех же элементов. Как показано в трех первых главах, в горных породах, почвах и растениях природные концентрации сильно колеблются. Поэтому причина аномалии не всегда может быть решена однозначно.

В качестве примера рассмотрим геохимические аномалии тяжелых металлов на восточном побережье залива Спенсера, в Южной Австралии (рис. 38). Район расположен на прибрежной равнине и на остаточном денудационном плато, возвышающемся на 600 м над уровнем моря. Равнина сложена молодыми наносами, в строении плато принимают участие протерозойские кристаллические породы. Плато, вытянутое в виде кряжа в меридиональном направлении, задерживает атмосферные осадки, поступающие с залива. В результате этого здесь выпадает 500—600 мм, а на равнине — всего 300—450 мм осадков в год. На равнине распространены суглинистые красно-бурые почвы с  $pH=7-8$ , на плато — каменистые, переполненные обломками коренных кристаллических пород с нейтральной реакцией ( $pH=6,0-7,0$ ). Поверхность плато покрыта первичной растительностью и включена в категорию национальных парков.

На берегу залива в Порт-Пирри с 1889 г. действует плавильный завод, который произвел к 1975 г. 9600 тыс. т свинца, 215 тыс. т цинка, 177 тыс. т меди и 1445 т кадмия. Руды завозятся из месторождения Брокен-Хилл, расположенного в 350 км к северу.

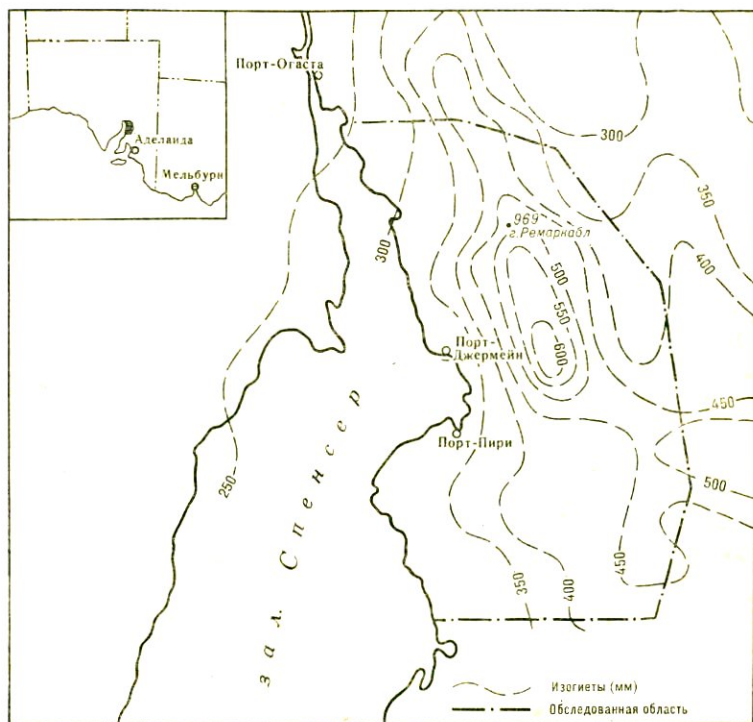


Рис. 38. Расположение свинцовоплавильного завода и распределение атмосферных осадков в районе Порт-Пири (Южная Австралия) (В. Cartwright e. a., 1977)

Завод — единственное в районе индустриальное предприятие и источник загрязнения.

Группа австралийских геохимиков (Cartwright e. a., 1977) изучила содержание металлов в почвенном покрове вокруг завода и установила, что весь район загрязнен ими, причем выделяются две четкие геохимические аномалии. Одна из них окружает плавильный завод, другая приурочена к остаточному плато. Техногенное происхождение свинцовых аномалий не вызывает сомнений. В породах, слагающих равнину и плато, концентрация металла не превышает  $25 \cdot 10^{-4}\%$ , а в пределах аномалии — больше  $50 \cdot 10^{-4}\%$  (рис. 39, А). Аномалия вокруг завода образована осаждением из атмосферы дисперсных продуктов выброса из заводских

труб и вытянута на юго-юго-восток под воздействием преобладающих ветров. Аномалия, приуроченная к остаточному плато, по-видимому, обусловлена выпадением обильных атмосферных осадков, которые вымывают значительную часть водно-растворимых форм свинца из атмосферы.

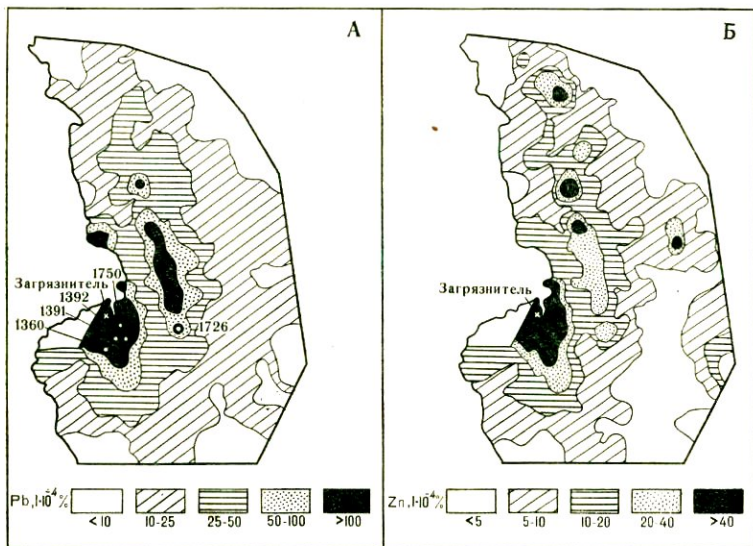


Рис. 39. Техногенные аномалии свинца (А) и цинка (Б) в районе Порт-Пнейри (В. Cartwright е. а., 1977). Цифры — пункты с высокими концентрациями свинца

Сложнее обстоит дело с распределением цинка (рис. 39, Б). Его повышенная концентрация в почве вокруг завода, так же как свинца, имеет техногенное происхождение. Более слабая аномалия цинка на плато может быть обусловлена иной причиной. В кристаллических сланцах, слагающих плато, содержание этого металла составляет от  $63$  до  $160 \cdot 10^{-4}\%$ . В почвах на молодых наносах, покрывающих равнину, концентрация цинка равна  $16 \cdot 10^{-4}\%$ . Следовательно, аномалия, оконтуренная изолинией  $20 \cdot 10^{-4}\%$ , в равной мере может быть обусловлена как техногенным загрязнением, так и природной высокой концентрацией в горных породах.

Рассеяние металлов осуществляется не только металлургическими и металлообрабатывающими заводами, но также и другими промышленными предприятиями. Вокруг цементных заводов образуются аномалии свинца. Хлорщелочное производство в США сопровождается рассеянием ртути. Крупные тепловые электростанции создают ореолы рассеяния в 10—20 км в поперечнике. Любой, даже небольшой, город служит источником рассеяния металлов. Их повышенное содержание обнаруживается в растительности на расстоянии до 2—3 км от города.

Своеобразные техногенные аномалии образуются вдоль автомагистралей. Геохимики Японии, Австралии, США выявили в почве вблизи автодорог повышенную по сравнению с местным геохимическим фоном концентрацию кадмия в 2—3 раза, цинка в 4—10 раз. Это связано с истиранием шин, для вулканизации которых используются упомянутые металлы. Наиболее сильно автотранспортные магистрали загрязнены свинцом. Этой проблеме посвящена обширная литература, обзор которой приведен в нашей работе (Добровольский, Савельева, 1978).

Тетраалкилы свинца добавляются в бензин в качестве антидетонационного средства для повышения КПД двигателей внутреннего сгорания. С выхлопными газами свинец выносится в форме мелких твердых частиц оксидов, хлоридов, фторидов, нитратов, сульфатов и др. Примерно 20% частиц имеют величину больше 0,005 мм. Они оседают в непосредственной близости от дороги. Более мелкие частицы, содержащие около 60% выбросов свинца, оседают не так быстро и выпадают в пределах относительно широкой полосы. Остальные 20% захватываются воздушными массами и могут переноситься на более или менее значительные расстояния. С помощью изотопа  $Pb^{210}$  установлено, что время нахождения мелких частиц соединений свинца в атмосфере составляет от одной до четырех недель (Fransis *et al.*, 1970).

Концентрация металла в почве зависит от интенсивности движения автотранспорта. Наибольшее значение для Западной Европы —  $600\text{--}700 \cdot 10^{-4}\%$ . Ширина придорожных аномалий в почве сильно варьирует в зависимости от местных условий и, по данным исследований, проведенных в Бельгии, Швейцарии, ФРГ и некоторых других странах, достигает 100 м. На рис. 40 по-

казано изменение содержания свинца в почве с удалением от шоссе в условиях разных стран.

Концентрация свинца в травах, растущих в зоне загрязнения автомагистралей Западной Европы, обычно равна  $40-50 \cdot 10^{-4} \%$ , хотя довольно часты образцы с концентрацией более 100 и около  $10-20 \cdot 10^{-4} \%$  сухого органического вещества. Наиболее сильно загрязнена

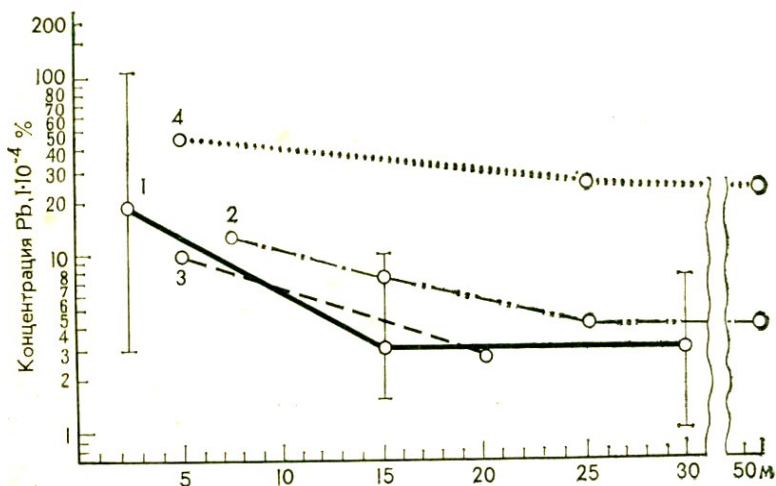


Рис. 40. Изменение концентрации свинца в почве вблизи автомагистралей (вертикальные линии — пределы колебаний):

1 — Япония; 2 — Австралия; 3 — Швеция; 4 — Италия

растительность, находящаяся до 5—10 м от края дороги, или растительность газонов, разделяющих полосы движения на шоссе. Зона более низкой концентрации распространяется до 50—100 м от края шоссе, хотя известны случаи и более широких аномалий. На расстоянии 200—300 м содержание свинца, как правило, снижается до уровня местного фона. На рис. 41 приведены кривые изменения концентрации свинца в растительности с удалением от автодороги в условиях разной интенсивности движения. Имеющиеся данные позволяют заключить, что ширина аномалий в растительности колеблется сильнее, чем в почвенном покрове.

При изучении концентрации свинца в деревьях вдоль дорог установлено, что максимум загрязнения приходится на интервал 1—2 м над уровнем земли, а выше

оно быстро уменьшается. Таким образом, автотранспортные геохимические аномалии свинца имеют сильно вытянутую и уплощенную форму шириной 100—200 м и высотой не более 5—8 м.

Совершенно особая геохимическая обстановка создается в крупных городах, где сосредоточено большое население и промышленное производство. Атмосфера го-

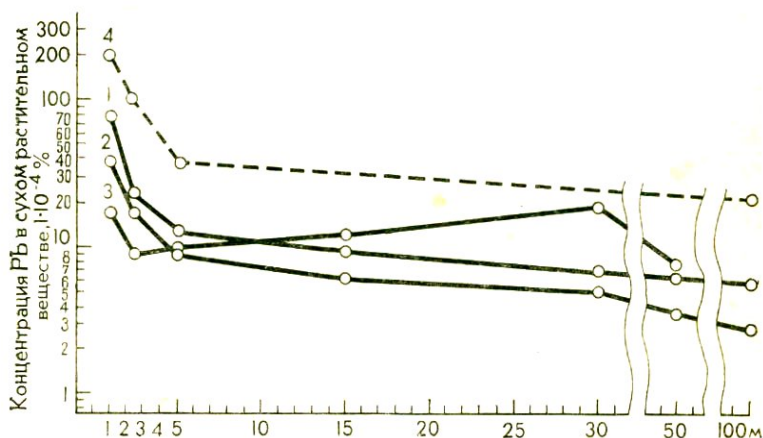


Рис. 41. Изменение концентрации свинца в травянистой растительности вблизи автодорог Швейцарии и ФРГ

Интенсивность движения автомашин в день: 1 — 12 тыс.; 2 — 9500; 3 — 2500; 4 — содержание свинца в травах у автодорог Рурской области (ФРГ)

родов, насыщенная газами и техногенными аэрозолями, загрязнена многими рассеянными элементами, в первую очередь свинцом, поступающим с автомобильными выхлопами. Европейским экономическим сообществом было проведено наблюдение с 1 апреля 1971 г. по 31 марта 1972 г. в 26 пунктах на территории ФРГ, Бельгии, Франции, Нидерландов и Англии. Установлено, что среднемесячная концентрация свинца в воздухе загородных районов равна 0,1 мкг/м<sup>3</sup>, маленьких городов — 1 мкг/м<sup>3</sup>. В воздухе жилых районов больших городов среднемесячная величина составляет 2 мкг/м<sup>3</sup> при дневном максимуме 8 мкг/м<sup>3</sup>. В зоне движения автотранспорта среднемесячная концентрация равна 6,5 при дневном максимуме 10 мкг/м<sup>3</sup>. В городах США с населением меньше 1 млн. человек средняя концентрация

свинца в воздухе 1,5—2 мкг/м<sup>3</sup>, в более крупных центрах — несколько больше. Более контрастно изменение концентраций кадмия, который в воздухе городов США содержится в количестве 0,09—0,635, а в сельской местности — 0,001—0,005 мкг/м<sup>3</sup>.

Содержание металлов в атмосфере по направлению вверх быстро уменьшается. Например, в Риме концентрация свинца при безветренной погоде на высоте 1,5 м примерно на 1/3 меньше, чем на высоте 0,5 м (Colacino, Lavagnini, 1974). Тем не менее над большими городами и индустриальными центрами располагаются обширные участки тропосферы высотой до 2—3 км, загрязненные техногенными аэрозолями. Периодически возникающий смог содержит не только газы, но также и многие рассеянные элементы. Данные Х. Боуэн (Bowen, 1966) о концентрации некоторых рассеянных элементов в смоге городов Англии и США приведены в табл. 67.

Таблица 67

Содержание рассеянных элементов в смоге, мкг/м<sup>3</sup>

Элементы	Города США		Элементы	Города Англии	
	Города США	Города Англии		Города США	Города Англии
F	0,01—0,4	—	Cr		0,002 —0,02
Mn	0,1 —0,3	0,01—0,1	Mo	—	0,0005—0,06
Pb	0,5 —3,0	0,2 —1,4	Ni	—	0,002 —0,2
Ti	0,04—1,0	0,01—0,2	Co	—	0,0007—0,004
Zn	0,2 —2,0	0,07—0,5	Sb	—	0,004 —0,25
As	0,01—0,02	0,01—0,2	Sn	0,01 —0,03	—
Cu	0,05—0,9	0,02—0,25	V	0,001—0,1	0,001 —0,04

В промышленных и бытовых отходах городов накапливаются разнообразные рассеянные элементы. Данные, полученные коллективом геохимиков (Саэт и др., 1980), суммированы нами в табл. 68. Степень аккумуляции элементов в разных видах отходов неодинакова. В металлоабразивной пыли особенно велика концентрация легирующих металлов и твердых сплавов (вольфрама, молибдена, хрома), в илах очистных сооружений гальванических цехов накапливаются кадмий, висмут, серебро, олово. В бытовом мусоре повышена концентрация очень многих элементов. Ежегодно с городскими отходами поступает на свалки такое количество тяжелых металлов, которое соизмеримо с продукцией горно-

Накопление рассеянных элементов в промышленных отходах города  
(в кларках концентрации)

Элементы	Промышленные отходы		Бытовой мусор	Зола компоста	Элементы	Промышленные отходы		Бытовой мусор	Зола компоста
	металлообра- зительная пыль	илы отстойни- ков гальвани- ческих цехов				металлообра- зительная пыль	илы отстойни- ков гальвани- ческих цехов		
Cr	п·100	п·100	п·10	п	W	п·1000	п·10	п·10	п·10
Cu	п·10	п·100	п·10	п	Sn	п	п·1000	п·100	п·10
Pb	п	п·10	п·100	п·10	Ag	п·10	п·1000	п·100	п·100
Zn	п	п·100	—	п·10	Bi	—	п·10000	п·100	п·100
Ni	п·10	п·10	п·100	—	Cd	—	п·10000	п·100	п·100
Co	п·10	п·10	—	—	Hg	—	—	п·10	—
Mo	п·100	—	п·10	п					

рудных предприятий. Растущие массы отходов создают излишне высокие уровни элементов. Применение компостов из бытовых отходов для удобрения почв пригородных хозяйств способствует повышенной концентрации рассеянных элементов в почве и в выращиваемых овощах и фруктах.

Города и индустриальные урбанизированные агломерации представляют собой огромные техногенные геохимические аномалии. В некоторых местах они соединяются между собой и распространяются на целые районы, как, например, в Рурской области в ФРГ.

Характерная особенность техногенных ореолов рассеяния — динамичность и непостоянство их параметров. В значительной мере это связано с тем, что в образовании этих аномалий важную роль играет атмосферная миграция. Последняя регулируется климатическими факторами, а на аккумуляцию элементов влияют биологические процессы.

Концентрация свинца на поверхности почвы в условиях интенсивного придорожного загрязнения не остается постоянной, а возрастает от весны к осени. То же самое происходит в растениях на протяжении вегетационного периода (рис. 42). Нарастание концентрации металла в почве и растениях, по-видимому, обусловлено

постепенной аккумуляцией высокодисперсных частиц, выбрасываемых с выхлопными газами автомобилей. Этому способствует устойчиво сухая погода. Как видно на рис. 42, указанная закономерность нарушается дождями, которые смывают свинецсодержащие осадки с растений и с поверхности почвы.

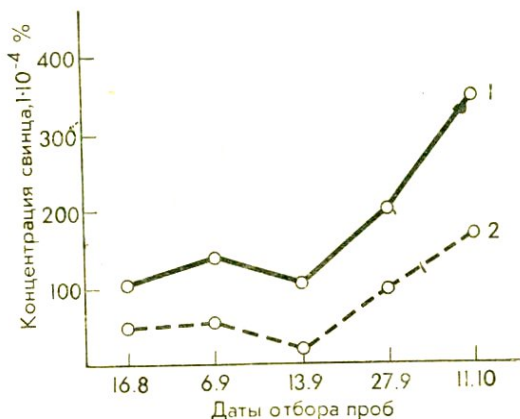


Рис. 42. Изменение концентрации свинца в листьях кустарника с начала августа по октябрь при плотности движения автомашины в день: 1 — 28 тыс.; 2 — 12 тыс.

Важную роль играет ветер. Под воздействием ветра, длительно действующего в определенном направлении, аномалии вокруг источников загрязнения сдвинуты в этом направлении (рис. 43). Под влиянием ветра распределение свинца в растениях по обе стороны шоссе часто несимметрично. В случае смены сухой и дождливой погоды и при разном направлении ветра конфигурация биогеохимической аномалии в разное время может быть неодинаковой.

### Соотношение глобального и локального загрязнения

Приведенные сведения о составе и строении техногенных аномалий дают возможность конкретизировать представления о загрязнении окружающей среды рассеянными элементами и сделать некоторые выводы.

Наиболее важный вывод заключается в том, что элементы-загрязнители распределяются в биосфере очень неравномерно. Большая их часть выбрасывается в атмосферу с индустриальной пылью и дымами и осаждаются вблизи источников загрязнения. При достаточно мощных генераторах загрязнения можно проследить, что концентрация рассеиваемых элементов убывает от источника к фону в степенной зависимости. В силу того

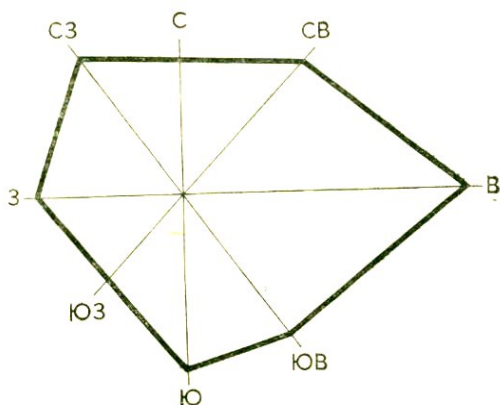


Рис. 43. Роза загрязнения свинцом ветвей сосны вокруг небольшого города в условиях южной тайги на расстоянии 1 км.  
Концентрация металла в золе:  $10 \cdot 10^{-4}\% = 0,4 \text{ мм}$

что основная масса выбросов локализуется на сравнительно небольшой площади, методически неоправданно относить объемы техногенных поступлений к большим территориям (странам, континентам). Тем более нет оснований полагать, что весь выброшенный материал поступает в глобальный резервуар и загрязняет биосферу в целом.

Второй вывод связан с неодинаковым состоянием техногенно рассеиваемых элементов. Они представлены разными формами, отличающимися растворимостью в воде и доступностью для живых организмов. Преобладающая масса элементов связана в относительно крупных пылевых частицах. Эти формы обладают ограниченной геохимической подвижностью. Все техногенно рассеиваемые элементы, поступающие в атмосферу,

нельзя считать такими же активными, как те природные их формы, которые мигрируют в виде растворов в речных водах и поглощаются растениями. Следовательно, лишь небольшая часть техногенно рассеиваемых элементов может включиться в глобальные циклы миграции и способствовать глобальному загрязнению биосферы.

Третий вывод относится к особой роли почвенного покрова, на который поступает большая часть выбросов, осаждающихся из атмосферы. Аккумуляция металлов, мышьяка, сурьмы, селена в самом поверхностном горизонте почвы — характерная особенность техногенного загрязнения. Это обусловлено не только осаждением нерастворимых пылевых частиц на поверхность, но также и прочным связыванием водно-растворимых соединений с органическими веществами и высокодисперсными минералами почвы. Фиксация микроэлементов настолько прочна, что в почвах старых металлургических районов скандинавских стран, где 80 лет назад прекратилась выплавка руд, высокое содержание тяжелых металлов и мышьяка сохраняется до сих пор. Таким образом, почва выступает как активный геохимический экран, задерживающий значительную часть элементов-загрязнителей.

Есть основания предполагать, что осаждающиеся из атмосферы металлы поступают в растения путем проникновения через надземные зеленые органы. Этим, в частности, техногенные биогеохимические аномалии отличаются от природных, возникающих в связи с высокими концентрациями металлов в почвах и почвообразующих породах. После отмирания растений значительная часть металлов остается связанной с органическим веществом и освобождается весьма медленно.

Разные элементы в неодинаковой мере закрепляются в почве. Как показали исследования Б. А. Звонарева (1981), наиболее прочно закрепляется ртуть, которая образует весьма устойчивые комплексы с функциональными группами гумусовых кислот. Прочно связывается свинец, менее прочно — медь, еще менее — цинк и кадмий. Таким образом, лишь небольшая часть поступивших техногенно рассеянных элементов удаляется с поверхностным и грунтовым стоком за пределы территории загрязнения. Все это — факты, свидетельствующие о том, что в протяженную миграцию вовлекается лишь

небольшая доля рассеянных элементов, поступающих в биосферу с выбросами и отходами. Но даже если представить, что половина количества ежегодно добываемых металлов будет выноситься в Мировой океан, это не повлечет за собой экологической катастрофы. Половина годовой добычи меди составляет около 3 млн. т. Допустим, что все это количество в виде ионов выносится в океан (в действительности эта величина на математический порядок меньше). Допустим также, что значительная часть выносимой меди не задерживается в осадках шельфа и что она не будет уходить в осадки Мирового океана, а полностью сохранится в его воде. Даже в этом совершенно нереальном случае потребуется более 400 лет, чтобы концентрация меди в океанической воде увеличилась с 0,9 до 1,8 мкг/л.

Сказанное не означает, что опасность загрязнения окружающей природной среды рассеянными металлами не существует. Эта опасность вполне актуальна и конкретна. Техногенное рассеяние металлов не столько отражается на общепланетарном загрязнении, сколько поражает ограниченные площади. Концентрация некоторых металлов, в десятки и сотни раз превышающая природные уровни, обнаруживается на отдельных участках не только суши, но также и Мирового океана. В воде Бристольского залива (Англия) содержание свинца, цинка, меди в несколько раз, а кадмия в 100 раз больше кларковых уровней. На участках локального загрязнения глубоко поражается биота, создаются ситуации, опасные для населения. Учет закономерностей геохимии рассеянных элементов необходим для предвидения и предупреждения нежелательных последствий.

## НЕВИДИМЫЕ ВИХРИ МАТЕРИИ (ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ)

В силу своей незаметной вездесущности рассеянные элементы занимают особое положение. Их роль сводится не к построению природных тел, а к поддержанию связи между ними. Это обусловлено прежде всего их ничтожной концентрацией.

Микропримеси более свободны в изменении содержания, чем главные элементы. Если в морской воде вдвое увеличится количество натрия, в воздухе — кислорода или в почве — азота, это повлечет за собой существенные изменения перечисленных сред. Если же увеличится содержание микропримесей в десятки раз, то это не вызовет изменений в главных свойствах ни воды, ни атмосферы, ни почв. По этой причине концентрация рассеянных элементов в окружающей среде может меняться в десятки и сотни раз сильнее, чем главных. В свою очередь значительная разность концентраций способствует большей интенсивности ее миграции.

В живом веществе рассеянные элементы приобрели новое качество — регуляторов биологических процессов. Участие микроэлементов в деятельности живого вещества на всех уровнях — от молекулярного обмена до биологического круговорота на обширных территориях — связывает всю биосферу в единое целое и обуславливает нормальное функционирование всей системы и отдельных ее звеньев.

Идеи В. И. Вернадского о рассеянном состоянии элементов углублены и конкретизированы в последние десятилетия. Как показано в предыдущих главах, рассеянные элементы представлены разными формами, поведение которых сильно различается. Один и тот же элемент ведет себя совершенно неодинаково в зависимости от того, входит ли он в фермент в живом организме, мигрирует в виде иона в речной воде, находится в сорбированном состоянии на поверхности дисперсной частицы или внутри обломка устойчивого минерала.

Варьирование концентрации микроэлементов и их разных форм на поверхности земной коры усиливается под воздействием физико-географических условий. От-

дельные участки суши — континенты, области, зоны — обладают общими и отличительными чертами. Все более дробно разделяя территорию, мы в конце концов можем выделить участки, в пределах которых находятся однотипные коренные и почвообразующие породы, почвы, растительность, одинаковый рельеф и микроклимат. Это и есть пространственная единица биосферы на суше, названная Б. Б. Польшовым элементарным ландшафтом, а В. Н. Сукачевым — геобиоценозом.

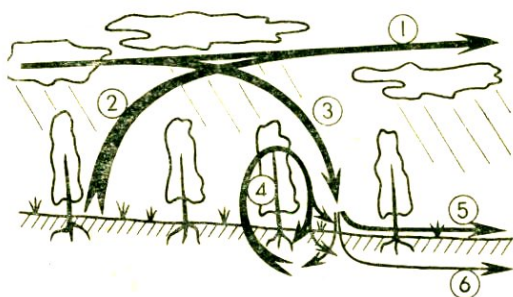


Рис. 44. Схема миграционных циклов рассеянных элементов в элементарном ландшафте:

1 — атмосферный перенос; 2 — поступление аэрозолей и паров с поверхности почвы в атмосферу; 3 — поступление твердых и водно-растворимых осадков из атмосферы; 4 — биологический круговорот элементов; 5 — поверхностный сток; 6 — грунтовый сток

Единство элементарного ландшафта обеспечивается циклическими процессами обмена вещества и энергии между его составными частями. Наиболее яркий пример обмена вещества внутри ландшафта — биологический круговорот. Внутриландшафтные циклические процессы происходят на фоне более протяженных геохимических циклов вплоть до глобальных. При этом осуществляется связь отдельных элементарных ландшафтов в группы разных рангов. Миграция элементов в поверхностных и грунтовых водах связывает серии элементарных ландшафтов, а миграция в атмосфере — обширные физико-географические области и целые континенты с океанами.

Невидимые вихри рассеянных элементов, пронизывающие окружающую среду, имеют разный масштаб и

неодинаковую длительность. На рис. 44 изображена схема циклов миграции применительно к автономному элементарному ландшафту. Важнейший из циклов — биологический круговорот. Его продолжительность в умеренном и бореальном поясах в соответствии с биоклиматическими условиями — 1 год. В тропиках годовая периодичность либо плохо выражена, так как вегетационный период продолжается весь год, либо ограничивается сухими сезонами. Биологический круговорот не замкнут, из него часть элементов удаляется с поверхностным и грунтовым стоком.

В системе поверхность суши — тропосфера происходит циклический обмен аэрозолей. Длительность нахождения аэрозолей в тропосфере от 1 до 28, в основном около 5 суток. Цикл также не замкнут, и, хотя основная масса взвесей возвращается в свой район, некоторое количество выносится и осаждается в пределах удаленной территории или океана.

Водная миграция, на глобальном уровне представляющая одну из ветвей потока элементов в системе суша — океан, частично восполняется поступлением воднорастворимых форм микроэлементов из океана посредством атмосферного переноса. Длительность этого цикла условно принимается равной году.

Глобальные и территориальные (ландшафтные) циклы миграции различаются не только масштабами, но и соотношением участвующих в них масс элементов. В качестве примера рассмотрим циклы миграции цинка.

На глобальном уровне обращает на себя внимание прогрессирующая потеря рассматриваемого металла поверхностью мировой суши. Его водно-растворимые формы задерживаются главным образом благодаря действию живого вещества. Водно-растворимые формы цинка выносятся с суши в количестве более 700 тыс. т/год, в 3—4 раза больше в сорбированном состоянии на взвесах рек и около 150 тыс. т/год с пылью через атмосферу. Возврат из океана происходит только через атмосферу в количестве, близком к 10% ионного стока. Основная масса подвижных форм цинка на суше захватывается в биологический круговорот (8 600 тыс. т/год), а также находится в фитомассе суши и в почве. Огромное количество цинка, участвующее в аэрозольном обмене суши с тропосферой, пока не поддается достоверной оценке.

В конкретных ландшафтах происходит отклонение от общепланетарных соотношений. В ландшафтах бореальных лесов вынос цинка идет интенсивно. Все, что не захвачено растительностью (содержание в фитомассе примерно  $150 \text{ кг/км}^2$ ) и не закреплено в почве, вовлекается в водную миграцию. Среди мигрирующих форм преобладают комплексные органические соединения. Несмотря на низкую концентрацию цинка в атмосферных осадках (в среднем  $5 \text{ мкг/л}$ ), поступление его из атмосферы (примерно  $2\text{—}3 \text{ кг/км}^2$ ) составляет заметный вклад в общий баланс растворимых форм. Основной резерв потенциально подвижных форм цинка прочно связан в мертвом, постепенно разрушающемся органическом веществе, в котором металла на математический порядок больше, чем его вовлекается в биологический круговорот.

Иное положение в аридных ландшафтах, из которых цинк, как и другие тяжелые металлы, выносится значительно меньше среднепланетарной нормы. В силу этого концентрация цинка в водах и почвах возрастает. Среди водно-растворимых форм преобладают неорганические. Развеваемый ветром верхний горизонт почвы, в котором содержится наибольшее количество водно-растворимых форм, поставляет в нижнюю тропосферу значительно большее количество аэрозолей, чем в гумидных областях. Дожди и сухие выпадения в свою очередь приносят в ландшафт водно-растворимые формы цинка. Вся их масса не поглощается растительностью. Хотя годовой захват цинка степной и таежной растительностью имеет близкий порядок, в фитомассе степей связано металла меньше — около  $60 \text{ кг/км}^2$ . В итоге в почвенном покрове создается определенный резерв подвижных форм цинка.

Изложенный материал позволяет заключить, что совместное функционирование всех геохимических циклов разной протяженности возможно только благодаря их неполной замкнутости. Часть массы элементов, освободившихся из циклов внутри элементарного ландшафта, последовательно включается в циклы все более высокого ранга. Этим обеспечивается замечательное явление саморегулирования биосферы: некоторое нарушение в ту или иную сторону баланса одного из циклов компенсируется другими. Даже существенные изменения в окружающей среде не повлекут за собой полного нару-

шения всего механизма биосферы, а вызовут лишь частичную его перестройку.

При техногенном рассеивании тяжелых металлов и некоторых других элементов их влияние будет сказываться в той мере, в какой они могут включаться в природные циклы миграции, действующие в биосфере. В силу того что основные массы наиболее активных форм элементов сосредоточены в циклах, связанных с живым веществом, техногенное загрязнение в первую очередь должно отражаться на функционировании именно этих циклов и вызывать перестройку биологических систем. Прогнозирование возможных экологических последствий и разработка действенных методов контроля за состоянием окружающей среды должны базироваться на закономерностях геохимии рассеянных элементов.

XX век богат примерами успешного применения открытий одной науки для решения насущных задач другой. В связи с этим необходимо отметить, что сведения и выводы, полученные при изучении рассеянных элементов в окружающей среде, наряду с их традиционным использованием в геологии, сельском хозяйстве и медицине актуальны для других областей знания. Известны опыты изучения рассеянных элементов для целей археологии. Несомненно перспективно привлечение данных о геохимии микроэлементов для решения проблем антропологии. Наиболее важное значение достижения геохимии рассеянных элементов имеют для географии как науки, изучающей окружающую природную среду в целом.

*Абрамовский Б. П., Анохин Ю. А. и др.* Глобальный баланс и предельно допустимые выбросы ртути в атмосферу. — В кн.: Всесторонний анализ окружающей природной среды. Л., 1976.

*Акопов Э. И., Ивашевская О. А., Корженко В. П.* О круговороте тяжелых металлов в биосфере. — В кн.: Биохимические циклы в биосфере. М., 1976.

*Алещукин Л. В.* Геохимия меди, никеля и железа в почвах Мурманского Заполярья. — В кн.: Материалы геохимии ландшафтов Кольского полуострова. М., 1972.

*Алещукин Л. В.* Влияние подзолистоподобного и болотного процесса на содержание и распределение микроэлементов в почвах Порозозера (Карелия). — В кн.: Геохимия ландшафтов древних массивов. М., 1976.

*Антропова Л. В.* Формы нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений. Л., 1975.

4 *Аренс Л. Х.* Распределение элементов в изверженных породах. — В кн.: Химия земной коры, т. II. М., 1964.

*Базилевич Н. И.* Геохимическая работа живого вещества Земли и почвообразование. — В кн.: Генезис, классификация и география почв. Тр. 10-го Междунар. конгресса почвоведов, т. VI, ч. I. М., 1974.

*Барусков В. Л.* Основные черты геохимии олова. М., 1974.

*Батулин С. Г.* Кислые геохимические ландшафты Северной Бетнакдалы и связь с ними металлотрических аномалий. — В кн.: Геохимия ландшафтов древних массивов. М., 1976.

*Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В.* Геохимия окружающей среды. М., 1976.

*Бойченко Е. А.* Соединения поливалентных металлов в эволюции метаболизма растений. — В кн.: Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. М., 1974.

*Быховер Н. А.* Экономика минерального сырья. М., кн. 1, 1967, 366 с.; кн. 2, 1969, 416 с.

*Быховер Н. А.* Научно-технический прогресс и проблемы минерального сырья. М., 1979.

*Вернадский В. И.* Парагенезис химических элементов в земной коре. — Дневник XII съезда русских естествоиспытателей и врачей. М., 1970.

*Вернадский В. И.* Очерки геохимии. М., 1934.

*Вернадский В. И.* Заметки о распространении химических элементов в земной коре. — Избр. соч., т. 1, АН СССР. М., 1954.

Вещественный состав и микроэлементы группы железа антропогенных отложений Белорусского Полесья. Минск, 1978.

*Виноградов А. П.* Примечание редактора. — В кн.: *Вернадский В. И.* Избр. соч., т. 1, АН СССР. М., 1959.

*Виноградов А. П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., 1957.

*Виноградов А. П.* Среднее содержание химических элементов в

главных типах изверженных горных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7.

*Виноградов А. П.* Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции. — Геохимия, 1963, № 3.

*Виноградов А. П.* Введение в геохимию океана. М., 1967.

*Гаррелс Р., Маккензи Ф.* Эволюция осадочных пород. М., 1974.  
Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток, 1976.

*Гольдшмидт В. М.* Сборник статей по геохимии редких элементов, пер. с нем. и англ. М. — Л., 1938.

*Гольдшмидт В. М.* Геохимические принципы распределения редких элементов. — В кн.: Редкие элементы в изверженных породах и минералах, пер. с англ. и нем. М., 1952.

*Гольдберг Э. Д.* Геохимия моря. — В кн.: Геохимия литогенеза. М., 1963.

*Гурвич Е. Г., Богданов Ю. А. и др.* Скандий в донных осадках юго-восточной части Тихого океана. — Геохимия, 1977, № 10.

*Добровольский В. В.* Рассеянные элементы в почвообразующих породах Центрально-русской лесостепи. — Почвоведение, 1957, № 6.

*Добровольский В. В.* Микроэлементы в некоторых почвах и почвообразующих породах Казахстана. — Почвоведение, 1960, № 2.

*Добровольский В. В.* Особенности распределения малых элементов в почвах и растениях Устюрта. — Почвоведение, 1961, № 3.

*Добровольский В. В.* Ландшафтно-геохимические особенности нагорных тундр Кольского полуострова. — Почвоведение, 1963, № 2.

*Добровольский В. В.* Минералого-геохимические провинции почвообразующих пород Русской равнины. — В кн.: Физика, химия, биология и минералогия почв СССР. М., 1964.

*Добровольский В. В.* Ландшафтно-геохимические особенности Кольского полуострова и их значение для поисковых работ. — Сов. геология, 1964, № 3.

*Добровольский В. В.* Гипергенез четвертичного периода. М., 1966.

*Добровольский В. В.* Минералого-геохимические особенности лёссовидных отложений южной части Западно-Сибирской низменности. — Почвоведение, 1967, № 3.

*Добровольский В. В.* Аккумуляция редких и рассеянных химических элементов растительностью зональных ландшафтов СССР. — В кн.: Общие теоретические проблемы биологической продуктивности. Л., 1969.

*Добровольский В. В.* Карбонатные коры Восточной Африки и Ближнего Востока. — Почвоведение, 1971, № 9.

*Добровольский В. В.* Почвы Кении, Танзании и Уганды и их геохимические особенности. — В кн.: Геохимия тропических и субтропических почв и ландшафтов. М., 1973.

*Добровольский В. В.* Минералого-геохимическая провинциальность почвообразующих пород экваториальных территорий. — Научн. докл. высш. школы. Сер. биол. науки, 1974, № 2.

*Добровольский В. В.* Гипергенные образования Восточной Африки. — В кн.: Восточно-Африканская рифтовая система, т. II. М., 1974.

*Добровольский В. В.* Мангровые почвы Кубы и их минералого-геохимические особенности. — Почвоведение, 1978, № 12.

*Добровольский В. В.* Геохимия и минералогия покровных красноцветных отложений Кубы. — Почвоведение, 1980, № 7.

*Добровольский В. В.* Тяжелые металлы: загрязнение окружающей среды и глобальная геохимия. — В кн.: Тяжелые металлы в окружающей среде. М., 1980.

*Добровольский В. В., Ржаксинская М. В.* Содержание и биологический круговорот рассеянных элементов в ельниках Южной Карелии. — В кн.: Геохимия ландшафтов древних массивов. М., 1976.

*Добровольский В. В., Савельева Л. Е.* Автотранспортное загрязнение свинцом окружающей среды за рубежом. — В кн.: Геохимия техногенного преобразования ландшафтов. М., 1978.

*Добровольский В. В., Козаренко А. Е.* Активность алюминия, железа и тяжелых металлов в ландшафтах вертикальных поясов Западной Грузии. — Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 2.

*Добродеев О. П., Суетова И. А.* Живое вещество Земли. — В кн.: Проблемы общей физической географии и палеогеографии. М., 1976.

*Дончева А. В.* Ландшафт в зоне воздействия промышленности. М., 1978.

*Дубиковский Г. П.* Закономерности распределения микроэлементов в почвах Белорусской ССР и влияние их на растения. Автореф. докт. дисс. Каунас, 1975.

*Ермаков Н. П.* Геохимические системы включений в минералах. М., 1972.

*Жигаловская Т. Н., Маханько Э. П. и др.* Микроэлементы в природных водах и атмосфере. — Тр. Ин-та экспериментальной метеорологии, вып. 2(41). М., 1974.

*Зверев В. П., Рубейкин В. З.* Роль атмосферных осадков в круговороте химических элементов между атмосферой, литосферой и гидросферой. — Изв. высш. учеб. заведений. Геология и разведка, 1973, № 12.

*Звонарев Б. А.* Ртуть в почвах Северной Осетии. Автореф. канд. дис. МГУ, 1981.

*Зырин Н. Г., Титова А. А.* Формы соединений кобальта в почвах. — В кн.: Содержание и формы микроэлементов в почвах. М., 1979.

*Зырин Н. Г., Горбатов В. С. и др.* Система полевых и лабораторных исследований при контроле загрязнения почв тяжелыми металлами. — В кн.: Тяжелые металлы в окружающей среде. М., 1980.

*Пльин В. Б.* Некоторые вопросы биогеохимии микроэлементов (на примере исследований ландшафтов юга Западной Сибири). — В кн.: Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. М., 1974.

*Касимов Н. С.* Геохимия ландшафтов зон разломов (на примере Казахстана). МГУ, 1980.

*Клер В. Р.* Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. М., 1979.

*Ковалевский А. Л.* Биогеохимические поиски рудных месторождений. М., 1974.

*Ковалевский А. Л.* Особенности формирования рудных биогеохимических ореолов. Новосибирск, 1975.

*Ковальский В. В.* Геохимическая экология. М., 1974.

*Ковда В. А.* Основы учения о почвах, кн. 1, кн. 2. М., 1973.

*Краускопф К.* Осадочные месторождения редких металлов. — В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., 1958.

Круговорот вещества в природе и его изменение хозяйственной деятельностью человека. М., 1980.

Кэдл Р. Д. Взвешенные частицы в нижней атмосфере. — В кн.: Химия нижней атмосферы. М., 1976.

Лаврухина А. К. О ядерной эволюции вещества Солнечной системы. — Геохимия, 1978, № 8.

Лисицин А. П. Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия. М., 1978.

Ленинджер А. Биохимия. М., 1974.

Летунова С. В., Ковальский В. В. Геохимическая экология микроорганизмов при различном содержании микроэлементов в почвах и илах. — Научн. докл. высш. школы. Сер. биологич. науки, 4, 1971.

Ляхович В. В. Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов. М., 1972.

Малюга Д. Л. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. М., 1963.

Мейсон Б. Основы геохимии, пер. с англ. М., 1971.

Миланова Е. В., Рябчиков. А. М. Географические аспекты охраны природы. М., 1979.

Микроэлементы в почвах Советского Союза. М., 1973.

Меро Дж. Л. Марганцовые конкреции со дна океана. — В кн.: Вопросы геохимии и геохронологии океана. М., 1965.

Миклишанский А. З., Павлоцкая Ф. И. и др. Содержание и формы нахождения микроэлементов в приземном слое воздуха и атмосферных осадков. — Геохимия, 1977, № 11.

Миклишанский А. З., Яковлев Ю. В., Савельев Б. В. О формах нахождения химических элементов в атмосфере: распределение микроэлементов между парами атмосферной влаги и аэрозолями в приземных слоях воздуха. — Геохимия, 1978, № 1.

Микроэлементы в Карелии. Л., 1973.

Мицкевич Б. Ф. Геохимичні ландшафти Українського щита. Київ, 1971.

Никитина И. Б. Геохимические особенности ультрапресных вод северотаежных мерзлотных ландшафтов Южной Якутии. — В кн.: Геохимия ландшафта и процесс гинергенеза. М., 1973.

Обухов А. И. Содержание и распределение микроэлементов в почвах сухой тропической зоны Бирмы. — Почвоведение, 1968, № 2.

Онегина Л. К., Тойкка М. А. Микроэлементы в природных водах и донных отложениях озер Карелии. — В кн.: Микроэлементы в биосфере Карелии и сопредельных районах, ч. 1. Петрозаводск, 1976.

Перельман А. И. Геохимия ландшафта, 2-е изд. М., 1975.

Перельман А. И. Геохимия. М., 1979.

Петрунина Н. С. Геохимическая экология растений в провинциях с избыточным содержанием микроэлементов. — Тр. биогеохимич. лаб., т. XIII. М., 1974.

Полынов Б. Б. Избр. труды АН СССР, 1956.

Рабинович И. З. Редкие рассеянные химические элементы в почвах Молдавии. Автореф. канд. дис. Кишинев, 1969.

Родин Л. Е., Базилевич Н. И. Динамика органического вещества и биологический круговорот зольных элементов и азота в основных типах растительности земного шара. М. — Л., 1965.

Савельева Л. Е. Свинец и другие тяжелые металлы в ландшафтах Центрально-Черноземных областей. Автореф. канд. дисс. М., 1979.

Саэт Ю. Е., Башаркевич Н. Д. и др. Геохимическая оценка влияния отходов на окружающую среду городов. — В кн.: Геохимические методы мониторинга. Минск, 1980.

*Санделл Э. Б. и Голдич С. С.* Редкие металлы некоторых американских изверженных пород. — В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., 1952.

Санитарная охрана почв. М., 1971.

*Селезнева Е. С.* Атмосферные аэрозоли. Л., 1966.

*Скарлыгина-Уфимцева М. Д., Черняхов В. Б., Березкина Г. А.* Биогеохимические особенности медноколчеданных месторождений Южного Урала. Л., 1976.

Содержание и формы микроэлементов в почвах. МГУ, 1979.

Состояние окружающей среды. Программа ООН по окружающей среде. ВИНПТИ, 1980.

*Суавара К.* Миграция элементов в гидросфере и атмосфере. — В кн.: Химия земной коры, т. II. М., 1964.

*Таусон Л. В.* Геохимия редких элементов в гранитоидах. — Тр. АН СССР, 1961.

*Таусон Л. В.* Геохимия редких элементов в изверженных горных породах и металлогеническая специализация магм. — В кн.: Химия Земли, т. II. М., 1964.

*Тиссен С.* Геохимические и фитологические связи в свете прикладной геофизики, пер. с нем. — В кн.: Геохимические методы поисков рудных месторождений. М., 1954.

*Тойкка М. А.* Тяжелые металлы в биосфере Финляндии. — В кн.: Тяжелые металлы в окружающей среде. М., 1980.

*Ферман А. Е.* Геохимия, т. I. Л., 1934; т. III. Л., 1937; т. IV, ОНТИ. Л., 1939.

Химия нижней атмосферы. М., 1976.

*Хокс Х. Е., Узбб Дж. С.* Геохимические методы поисков минеральных месторождений. М., 1964.

*Хорн Р.* Морская химия. М., 1972.

*Шварцев С. Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., 1978.

*Шоу Д. М.* Геохимия микроэлементов кристаллических пород, пер. с франц. Л., 1969.

*Шведов В. П.* Развитие энергетики и загрязнение биосферы. — В кн.: Физические аспекты загрязнения атмосферы. Вильнюс, 1974.

*Шетников А. И.* Ландшафтно-геохимические особенности геосистем Верхне-Нарской котловины. — В кн.: Почвенно-географические и ландшафтно-геохимические исследования в зоне БАМ. Новосибирск, 1980.

*Шербина В.* Предисловие. — В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., 1952.

*Юнге Х.* Химический состав и радиоактивность атмосферы. М., 1965.

*Якушевская И. В.* Микроэлементы в природных ландшафтах. МГУ, 1973.

*Ahrens L. H.* The lognormal distribution of the elements. *Geochim. et Cosmochim. acta*, V. 5, N 49; V. 6, 121, 1954.

*Bowen H. J. M.* Trace elements in biochemistry. London — New York, Academic Press, 1966.

*Bray J. M.* Spectroscopic distribution of minor elements in igneous rocks from Jamestown, Colorado. *Bull. Geol. Soc. America*, V. 53, N 5, 1942.

*Cannon H. L.* Botanical prospecting for ore deposits. *Science*, V. 132, N 3427, 1960.

*Cartwright B., Merry R. H., Tiller K. G.* Heavy metal contamina-

tion of soils around a lead smelter at Port Pirie, South Australia. Australian Journ. of Soil Research, V. 15, N 1, 1977.

*Chester R., Stoner J.* The distribution of Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Ga, Cr, V, Ba, Sr, Sn, Zn and Pb in some soilsized particulates from the lower troposphere over the world ocean. Marine Chem., V. 2, N 3, 1974.

*Colacino M., Lavagnini A.* Particulate lead pollution in Rome atmosphere. Water, air a. soil pollution, v. 3, N 2, 1974.

*Colbourn P. et al.* Arsenic and heavy metals in soils associated with regional geochemical anomalies in South-West England. Sci. Total Environ., v. 4, N 4, 1975.

*Francis C. W., Gesters G., Haskin L. A.* Determination of 210 Pb mean residence time in atmosphere. Environm. Sci. Techn., 4, 1970.

*Goldberg E. D.* Chemical Oceanography. Academic Press, London — N. V., 1965.

*Goldschmidt V. M.* Geochemistry (Ed. Muir A.). Oxford, 1954.

*Goni J., Guillemin C.* Sur la localisation des éléments en traces dans les minéraux et les roches. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallorg., 87, 1964.

*Graham E. R.* Soil mineralogy as an index to the trace element status of some australian soils. Soil Sci., v. 75, 1953.

*De Vore G. W.* The role of adsorption in the fractionation and distribution of elements. Journ Geol., v. 63, N 2, 1955.

*Hutchinson G. E.* The biogeochemistry of aluminium and of certain related elements. The Quarterly Review of Biology, v. 18, N 1, a. N 2, 1943.

*Livingstone D. A.* Chemical composition of rivers and lakes. Geol. Surv. Prof. Papers, N 440—G, 1963.

*Lagerwerff J. V., Armiger W. H., Specht A. W.* Uptake of lead by alfalfa and corn from soil and air. Soil Sci., v. 115, v. 6, 1973.

*Impens R.* Présence de plomb dans l'environnement. Annales de Gembloux, 80, 3, 1974.

*Mckenzie R. M.* The distribution of trace elements in some South Australian red-brown earths. Austral. F. Argic. Res., v. 8, N 3, 1957.

*Meadows D. H. et al.* The limits to growth. Universe book. New York, 1972.

*Mitchell R. L.* Trace elements. In Bear F. E. (ed). Chemistry of the soil. New York, 1964.

*Munn R. E.* Global environmental monitoring system. SCOPE, rep. 3, Toronto, 1973.

*Nalovic L.* Recherches geochimiques sur les elements de transition dans les sols. Travaux et documents de L'O.R.S.T.O. M., Paris, 1977.

*Raychaudhuri S. P., Datta N. R.* Trace element status of indian soils. J. Indian Soc. Soil Sci., N 12, 1964.

*Rancitelli L. A., Perkins R. W.* Trace element concentrations in the troposphere and lower stratosphere. J. Geophys. Res., v. 75, N 15, 1970.

*Shacklette H. T.* Biotic implications of Alaskan biogeochemical distribution patterns. Ecology, v. 43, N 1, 1962.

*Shacklette H. T.* Phyloecology of a greenstonehebitat at Eagle, Alaska. Geol. Survey Bull, 1198—F, Washington, 1966.

*Shacklette H. T., Boerngen J. G., Turner R. L.* Mercury in the Envi-

ronment — surficial materials of the conterminous United States. Geol. Survey circ., 644. Washington, 1971.

*Shacklette H. T., Boerngen J. G., Keith J. R.* Selenium, fluorin and arsenic in surficial materials of the conterminous United States. Geol. Survey circ., 692. Washington, 1974.

*Shaw D. M.* Trace elements in pelitic rocks. Geol. Soc., Am. Bull., 65, 1954.

*Suess H. E. and Urey H. C.* Abundances of the elements. Reviews of Modern Physics, v. 28, N 1, 1956.

*Tardy Y.* Géochimie des altération. Etudes des arenés et des eaux de quelques, massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Strasbourg, 1969.

*Taylor S. R.* Abundance of chemical elements in continental crust: a new table. Geochim. et Cosmochim Acta, v. 28, 1964.

*Turekian K. K.* The oceans, streams and atmosphere, In: «Handbook of Geochemistry», Ed. K. H. Wedepohl, v. 1, Springer. Berlin — New York, 1969.

*Underwood E. S.* Trace elements in human and animal nutrition New York, Acad Press, 1972.

*Warren H. V., Delavault R. E.* Biogeochemistry in Canada. Geol. Surv. Can., pap 56—69, 1971.

*Webb D. A., Fearon W. R.* Studies on the ultimate composition of biological material. Part I. Sci. Roy. Dublin Soc., 21, 1937.

## SUMMARY

In this book one of the most urgent problems of the present-day natural science is comprehensively considered — the geochemistry of trace elements within the geographical sphere of the Earth. This problem concerns the field of many natural sciences (geography, geochemistry, pedology, biochemistry, physiology, ecology) and seems to be of primary importance for various kinds of human practical activity (prospecting of mineral deposits, agriculture, protection of the environment).

The author of the book — Dr. Sci. Prof. V. V. Dobrovolsky — considers the problem in two aspects. The first one is the global aspect which enables to estimate the content of trace elements in the external spheres of the Earth and to study their participation in cyclic processes of mass-exchange between individual spheres. The author has generalized the data available concerning the trace elements in the earth's crust, examined their redistribution by hypergenic processes and developed the concept of mineralogical-geochemical provinces. Some features of these provinces are inherited by the soil cover. On the basis of the more precise data the masses of trace elements in the living matter of the Earth have been calculated as well as quantitative indices of their biological uptake. Special attention has been given to geochemistry of aerosols and to the estimation of mass-exchange in the system land — ocean — troposphere — land.

The second aspect in the landscape-geochemical one which enables to reveal the processes of migration jointing the individual components of the nature (rocks, soils, vegetation, waters) into stable self-regulating systems. On the basis of the vast data the author examines the behaviour of trace elements in the most extensive landscapes: in forests of boreal and cold zones, in steppes, deserts and diverse tropical landscapes. For the first time an attempt has been made to estimate the amount of trace elements involved in the biological cycle and water migration in the landscapes listed.

The data concerning the natural migration of chemical elements are compared with those concerning the technogenic dispersion of the same elements. On the basis of proportion of masses of heavy metals participating in global and local pollution of the environment it is concluded that the local pollution is more dangerous. Morphological features and some other parameters of technogenic-geochemical anomalies originating from various sources of pollution are considered.

The book is of interest for diverse sections of readers specializing in geography, geochemistry, pedology and biology and for students studying these fields of science.

## CONTENTS

Preface . . . . .	3
Introduction: general concept of trace elements . . . . .	5
<b>TRACE ELEMENTS IN THE EARTH'S CRUST . . . . .</b>	
General trends in quantitative proportion of trace elements in the earth's crust. . . . .	11
The earth's crust as a global geochemical filter . . . . .	16
Capacity of trace elements to form minerals and high local concentrations . . . . .	19
Distribution of trace elements in the earth's crust and forms of their state . . . . .	23
<b>REDISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN THE PROCESS OF HYPERGENESIS . . . . .</b>	
Trace elements in residual and hydrogenic products of hypergenesis . . . . .	—
Trace elements in unconsolidated redeposited products of weathering . . . . .	41
<b>TRACE ELEMENTS IN LIVING SUBSTANCE AND SOIL COVER OF THE EARTH . . . . .</b>	
Clarces of trace elements in the living substance . . . . .	—
Microelements as activators of living processes . . . . .	55
Intensity of biological uptake . . . . .	62
The problem of excessive concentrations of microelements in plants. . . . .	71
Microelements in soils. . . . .	79
Irregularities in trace elements distribution in the biosphere . . . . .	87
<b>TRACE ELEMENTS IN THE HYDROSPHERE AND ATMOSPHERE . . . . .</b>	
Clarces of trace elements in the ocean . . . . .	—
The problem of water migration of trace elements and geochemistry of river waters . . . . .	94
Changes in composition of dissolved trace elements in river waters on the transition to the ocean . . . . .	102
Removal of dissolved elements from the ocean . . . . .	106
A new information in geochemistry of the troposphere . . . . .	118
Interrelations between trace elements in global cycles of migration . . . . .	128
<b>TRACE ELEMENTS IN FOREST LANDSCAPES OF TEMPERATE AND COLD CLIMATES . . . . .</b>	
Trace elements in soil forming parent material within the forest zone . . . . .	—
Biological circulation of trace elements in forest biocenoses . . . . .	143
Microelements in soils of the forest zone . . . . .	152

Water migration of trace elements in forest landscapes and effect of the geochemical conjugation . . . . .	158
TRACE ELEMENTS IN THE STEPPE AND DESERT	170
Trace elements in soil forming parent material within of arid areas . . . . .	—
Biological circulation of trace elements in arid landscapes . . . . .	180
Microelements in soils of the arid zone . . . . .	185
Water migration of trace elements in arid landscapes . . . . .	195
TRACE ELEMENTS IN THE TROPICS . . . . .	201
Trace elements in the hypergenic cover of the tropical landscapes	—
Essential features of biological circulation of trace elements in tropical landscapes . . . . .	212
Microelements in tropical soils . . . . .	219
Water migration of trace elements in the tropical landscapes	226
TECHNOGENIC DISPERSION AND GEOCHEMISTRY OF THE ENVIRONMENT . . . . .	233
The problem of pollution of heavy metals . . . . .	—
Global estimation of technogenic input of trace elements supplied to the biosphere . . . . .	236
Technogenic geochemical anomalies . . . . .	240
Relationships between global and local pollution . . . . .	252
Invisible whirlwind of substance (as the conclusion) . . . . .	256
References . . . . .	261
Summary . . . . .	268

## СОДЕРЖАНИЕ

От автора . . . . .	3
Общее представление о рассеянных химических элементах . . . . .	5
<b>РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ . . . . .</b>	<b>10</b>
Закономерности количественного соотношения рассеянных элементов в земной коре . . . . .	11
Земная кора как глобальный геохимический фильтр . . . . .	16
Способность рассеянных элементов к образованию минералов и высоких локальных концентраций . . . . .	19
Распределение рассеянных элементов в земной коре и формы их нахождения . . . . .	23
<b>ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ГИПЕРГЕНЕЗЕ . . . . .</b>	<b>33</b>
Рассеянные элементы в остаточных и гидrogenных продуктах гипергенеза . . . . .	—
Рассеянные элементы в рыхлых переотложенных продуктах выветривания и минералого-геохимические провинции . . . . .	41
<b>РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЖИВОМ ВЕЩЕСТВЕ И В ПОЧВЕННОМ ПОКРОВЕ ПЛАНЕТЫ . . . . .</b>	<b>50</b>
Кларки живого вещества . . . . .	—
Микроэлементы — активаторы жизненных процессов . . . . .	55
Интенсивность биологического поглощения . . . . .	62
Проблема избыточно высоких концентраций микроэлементов в растениях . . . . .	71
Микроэлементы в почвах . . . . .	79
Пространственная неравномерность содержания рассеянных элементов в биосфере . . . . .	87
<b>РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ГИДРОСФЕРЕ И АТМОСФЕРЕ . . . . .</b>	<b>92</b>
Кларки Мирового океана . . . . .	—
Проблемы водной миграции и геохимия рассеянных элементов в речных водах . . . . .	94
Трансформация состава растворенных элементов при переходе речных вод в океанические . . . . .	102
Процессы выведения растворенных элементов из океана . . . . .	105
Новые представления о геохимии тропосферы . . . . .	118
Взаимосвязь рассеянных элементов в глобальных циклах миграции . . . . .	128
<b>РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЛЕСНЫХ ЛАНДШАФТАХ УМЕРЕННОГО И ХОЛОДНОГО КЛИМАТА . . . . .</b>	<b>135</b>
Рассеянные элементы в почвообразующих породах лесной зоны . . . . .	—
Биологический круговорот рассеянных элементов в лесных биоценозах . . . . .	143
Микроэлементы в почвах лесной зоны . . . . .	152

Водная миграция рассеянных элементов в лесных ландшафтах и проявление геохимического сопряжения . . . . .	158
<b>РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СТЕПЯХ И ПУСТЫНЯХ УМЕРЕННОГО КЛИМАТА . . . . .</b>	<b>170</b>
Рассеянные элементы в почвообразующих породах аридных территорий . . . . .	—
Биологический круговорот рассеянных элементов в аридных ландшафтах . . . . .	180
Микроэлементы в почвах аридной зоны . . . . .	185
Водная миграция рассеянных элементов в аридных ландшафтах . . . . .	195
<b>РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ТРОПИКАХ . . . . .</b>	<b>201</b>
Рассеянные элементы в гипергенной толще тропических ландшафтов . . . . .	—
Основные черты биологического круговорота рассеянных элементов в тропических ландшафтах . . . . .	212
Микроэлементы в тропических почвах . . . . .	219
Водная миграция рассеянных элементов в тропических ландшафтах . . . . .	226
<b>ТЕХНОГЕННОЕ РАССЕЯНИЕ И ГЕОХИМИЯ ОРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ . . . . .</b>	<b>233</b>
Проблема загрязнения тяжелыми металлами . . . . .	—
Глобальная оценка техногенного поступления рассеянных элементов в биосферу . . . . .	236
Локальные проявления загрязнения — техногенные геохимические аномалии . . . . .	240
Соотношение глобального и локального загрязнения . . . . .	252
Невидимые вихри материи (вместо заключения) . . . . .	256
Литература . . . . .	261
Summary . . . . .	268

*Всеволод Всеволодович Добровольский*

**ГЕОГРАФИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ.  
ГЛОБАЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ**

Заведующий редакцией *О. Д. Катагощин*  
Редактор *Г. Е. Матвеева*

Младшие редакторы *З. П. Львова, Т. Н. Филатова*  
Редактор карт *Е. А. Шемякина*

Оформление художника *И. И. Нарижного*  
Художественный редактор *А. И. Ольденбургер*

Технический редактор *М. Н. Мартынова*  
Корректор *Т. С. Пастухова*

ИБ № 2257

Сдано в набор 16.08.82. Подписано в печать 20.01.83. А 02526. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.

Бумага типогр. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать.

Усл. печатных листов 14,28. Учетно-издательских листов 19,93.

Усл. краско-отт. 14,7. Тираж 5000 экз. Заказ № 536. Цена 1 р. 60 к.

Издательство «Мысль». 117071. Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.

Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

4298

