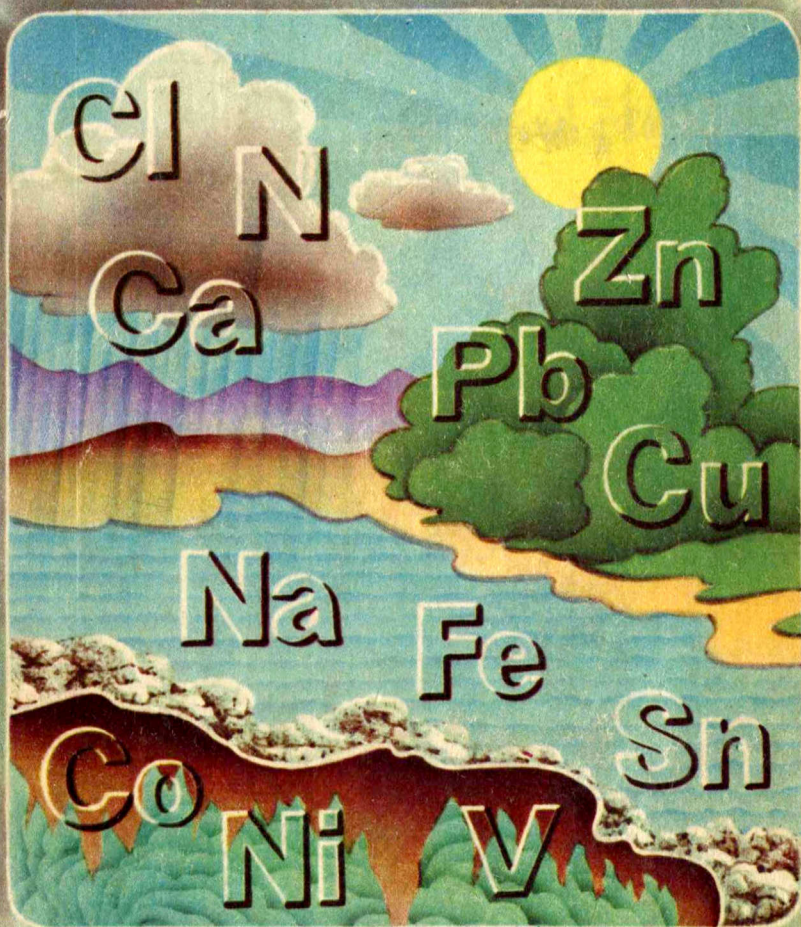


В. В. ДОБРОВОЛЬСКИЙ

# ХИМИЯ ЗЕМЛИ



26.301  
Д56



*Всеволод Всеволодович ДОБРОВОЛЬСКИЙ*

### **ХИМИЯ ЗЕМЛИ**

*Пособие для учащихся*

Редактор Л. И. Соколова  
Художник С. Ф. Лухин  
Художественный редактор Л. Г. Бакушева  
Технические редакторы З. М. Кузьмина, Л. М. Абрамова  
Корректор Г. Л. Нестерова

ИБ № 4371

Сдано в набор 29.03.79. Подписано к печати 08.08.79. 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. типографск. № 1. Гарнит. литер. Печать высокая. Усл. печ. л. 11+0,25 форз.+0,25 нак. Уч.-изд. л. 11,80+0,44 форз.+0,31 нак. Тираж 80 000 экз. Заказ № 54. Цена 60 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.

Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41

Отпечатано с матриц Саратовского ордена Трудового Красного Знамени полиграфкомбината на Калининском ордена Трудового Красного Знамени полиграфкомбинате детской литературы им. 50-летия СССР Росглаволиграфпрома Госкомиздата РСФСР. Калинин, проспект 50-летия Октября, 46.

## **Д56 Добровольский В. В.**

Химия Земли: Пособие для учащихся. — М.: Просвещение, 1980. — 176 с., ил.

В книге рассказывается о современных представлениях о Земле, химическом составе земной коры, о химических преобразованиях минералов и горных пород под влиянием географических условий, о роли воды в процессах изменения земной коры, о физических, химических и биологических факторах, способствующих химической миграции веществ. Автор подчеркивает взаимосвязь живой и неживой природы, роль организмов в образовании скоплений тех или иных элементов. Почему земная кора состоит в основном из минералов, содержащих в преобладающем количестве кремниевые соединения, какая связь существует между расположением элементов в периодической таблице Д. И. Менделеева и образованием минералов в земной коре, как количественно определить их практическую ценность? На все эти вопросы читатель получит подробные ответы. Затрагивая вопросы о положительных и отрицательных сторонах деятельности человека на живую и неживую природу, автор напоминает об ответственности людей за сохранение природных богатств.

Д 60601-196  
103(03)-80 266,80

4306021400

ББК 26.301  
552

Издательство «Просвещение», 1980 г.

# КРЕМНЕКИСЛОРОДНЫЙ ПАНЦИРЬ ПЛАНЕТЫ

Велико есть дело достигнуть во глубину  
земную разумом, куда рукам и оку воз-  
броняет натура...

М. В. Ломоносов

## СТРОЕНИЕ ЗЕМЛИ

На нашей планете совершаются сложные геохимические процессы. Чтобы разобраться в них, прежде всего необходимо ознакомиться со строением Земли. Поэтому кратко суммируем основные сведения о ней.

Характерной особенностью всех планет солнечной системы является их оболочечное строение. Каждая планета состоит из ряда концентрических сфер, различающихся составом и строением вещества. Внешние планеты, удаленные от Солнца на расстояние более 400 млн. км, имеют огромные размеры и небольшие плотности. Так, например, объем Сатурна больше объема Земли в 800 раз, а объем Юпитера — в 1300 раз, но плотность вещества этих планет близка или даже меньше плотности воды. Предполагают, что планеты-гиганты имеют сравнительно плотное ядро, которое окружено мощной твердой оболочкой сконденсированных газов и льда. Снаружи располагается газовая оболочка, состоящая главным образом из аммиака и метана. Так называемые внутренние планеты, ближе расположенные к Солнцу, имеют меньшие размеры, чем внешние, но значительно бóльшую плотность — около 4—5,5 г/см<sup>3</sup>. Типичной внутренней планетой является Земля.

Твердая часть Земли окружена газовой оболочкой — атмосферой. В ней выделяются несколько сфер, отличающихся составом и физическими свойствами. Основная масса вещества газовой оболочки заключена в тропосфере, верхняя граница которой, расположенная на высоте около 17 км на экваторе, снижается к полюсам до 8—10 км.

Заметна также асимметричность твердой части планеты. Экваториальный радиус ее равен 6378, полярный — 6357 км. Следовательно, разница экваториального и полярного радиусов составляет 21 км. Наружная оболочка твердой части нашей планеты назы-

вается земной корой. Состав ее верхней части может быть изучен непосредственно благодаря выходу на поверхность разных типов горных пород и посредством бурения скважин. Земная кора характеризуется значительной расчлененностью. Максимальная высота — 8848 м (гора Джомолунгма в Гималаях), самое глубокое место — 11 022 м (Марианская впадина в Тихом океане). Таким образом, амплитуда неровностей рельефа поверхности земной коры достигает около 20 км. Вдвое меньшую глубину имеют самые глубокие буровые скважины. Таковы пределы современных технических возможностей для непосредственного, прямого изучения вещества земных недр.

Главнейшими методами изучения внутренних частей нашей планеты служат геофизические исследования, в первую очередь наблюдения за скоростью распространения сейсмических волн, образующихся от взрывов или землетрясений. Подобно тому как от брошенного камня в разные стороны расходятся по поверхности воды волны, так и в твердом веществе от очага взрыва распространяются упругие волны. Среди них выделяют волны продольных и поперечных колебаний. Продольные колебания представляют чередования сжатия и растяжения вещества в направлении распространения волны, поперечные — это чередующиеся сдвиги в направлении, перпендикулярном распространению волны. Наблюдения за распространением этих волн могут дать ценную информацию о строении глубинных участков Земли.

Волны продольных колебаний, или, как принято говорить, продольные волны, распространяются в твердом веществе с большей скоростью, чем поперечные. Они распространяются как в твердом, так и в жидком веществе, поперечные — только в твердом. Следовательно, если при прохождении сейсмических волн через какое-либо тело будет обнаружено, что это тело отражает, не пропускает поперечные волны, то можно считать, что вещество находится в жидком состоянии. Если через тело проходят оба типа сейсмических волн, то это свидетельство твердого состояния вещества.

Таким образом, сейсмические волны, проникая в самые глубинные участки земного шара, могут дать ответ на вопрос, в жидком или твердом состоянии находится вещество, слагающее этот участок. Кроме того, сейсмические волны сигнализируют о плотности вещества. Чем плотнее, чем тяжелее вещество, через которое проходят сейсмические волны, тем быстрее они распространяются. Если плотность вещества увеличивается постепенно, то и скорость волн возрастает плавно. При резком изменении плотности вещества скорость волн будет меняться скачкообразно.

В результате тщательного, многолетнего изучения распространения сейсмических волн ученые обнаружили, что существует граница, за которую не распространяются поперечные волны, а также имеется несколько границ скачкообразного изменения скоростей продольных волн. На основании этого был сделан вывод о том, что Земля состоит из нескольких концентрических оболочек.

Первая из границ раздела вещества нашей планеты характеризуется резким увеличением скоростей продольных волн от 6,5—7,2 до 8,1 км/с. Эта граница располагается под континентами на глубине 25—70 км; а под дном океана — от 4 до 13 км. Она получила название поверхности Мохоровичича (по имени сербского ученого А. Мохоровичича, который ее открыл в 1909 г.). Ученые предполагают, что поверхность Мохоровичича, или сокращенно Мохо, отделяет земную кору от мантийного вещества.

Мантия — самая мощная из твердых оболочек Земли. Она простирается до глубины 2900 км и составляет более 60% массы планеты и около 80% ее объема. С глубиной в мантии увеличивается температура — от нескольких сотен градусов до двух-трех тысяч. Одновременно происходит рост давления, которое превышает в наиболее глубоких частях этой оболочки  $10 \cdot 10^{10}$  Па. Скорость продольных сейсмических волн постепенно возрастает до 13,6 км/с. Соответственно этому считают, что плотность вещества также постепенно возрастает до 5,7 г/см<sup>3</sup>.

Что собой представляет вещество мантии, неизвестно. Это область догадок и гипотез. Несмотря на высокую температуру, вещество мантии твердое, о чем свидетельствует прохождение через него как продольных, так и поперечных волн. Одни ученые предполагают, что увеличение плотности связано с изменением химического состава вещества, другие — что изменяется не химический состав, а лишь кристаллохимическая структура соединений, которая становится более плотной.

Мощная мантийная оболочка не остается однотипной на всем своем протяжении. В ее пределах ученые выделяют три зоны. Зона В простирается от поверхности Мохо до глубины 400 км. В этой зоне на глубине от 100 до 200 км под материками и от 50 до 400 км под океанами температура достигает около 1200 °С. При такой температуре плавится очень распространенная горная порода — базальт. Возможно, что в этой зоне вещество частично находится в расплавленном состоянии. Рассеянные расплавленные участки уменьшают скорость распространения сейсмических волн, способствуют пластичности вещества, в которое могут погружаться отдельные блоки земной коры. Область такого неустойчивого состояния мантийного вещества называется астеносферой.

Следующая зона С простирается от 400 до 1000 км. В этой зоне резко возрастает скорость сейсмических волн, что было установлено в 1912—1913 г. Б. Б. Голицыным. На протяжении слоя Голицына происходит сильное уплотнение вещества мантии. Некоторые ученые предполагают, что именно здесь возникают сверхплотные кристаллохимические структуры.

Далее в зоне D продолжается постепенное, менее сильное, чем в предыдущей зоне, уплотнение твердого вещества. Это продолжается вплоть до глубины 2900 км, на которой расположена поверхность раздела мантии и ядра Земли.

Вещество ядра еще более загадочно, чем вещество мантии. Ниже

2900 км полностью прекращается распространение поперечных волн, резко уменьшается скорость продольных. На этом основании делается заключение о том, что в периферической части ядра (зона E) от 2900 до 4980 км вещество находится в жидком, вязком состоянии. Центральная часть ядра (зона F) от 5100 до 6370 км, возможно, является твердой. Но скорость продольных волн имеет величину 9—11 км/с, т. е. значительно меньше, чем в нижней части мантии. Предполагают, что плотность периферии ядра 6000—9000, а центральной части — от 11 000 до 17 900 кг/м<sup>3</sup>. Имеется несколько гипотез, при помощи которых пытаются объяснить состояние вещества ядра. Высокую плотность его одни ученые объясняют сильно сжатыми электронными оболочками, другие предполагают, что это вещество металлизировано, третьи считают, что высокая плотность ядра обусловлена его железо-никелевым составом.

Схема, отражающая современные представления о строении Земли, приведена на рисунке 1. На ней хорошо видно, что земная кора представляет собой тонкую пленку на поверхности планеты и составляет менее 1% всей ее массы. Но именно эта пленка и доступна для непосредственного исследования. Поэтому особенности строения земной коры следует рассмотреть подробнее.

Еще недавно самую наружную твердую оболочку нашей планеты называли литосферой (по греч. «литос» — камень.) Но это название невольно подчеркивает, что поверхностная пленка Земли — камень, твердь, а под ней находится жидкая расплавленная масса. Теперь мы знаем, что не только кора, но и мантия находится в твердом состоянии. Разница между корой и верхней частью мантии заключается в неодинаковой плотности. Границу плотностей намечает поверхность Мохоровичича. Поэтому ученые вернулись к старому термину «земная кора», который более правильно отражает сущность наружной оболочки.

Земная кора сложена разнообразными горными породами. По скорости распространения сейсмических волн все горные породы можно свести к следующим трем группам:

1. Плотные темные кристаллические породы, в которых скорость распространения продольных волн составляет 6,5—7,2 км/с. Среди этих пород наиболее распространены базальты.

2. Более светлые и менее

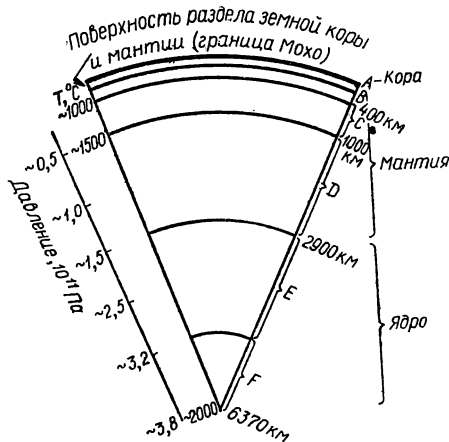


Рис. 1. Схема строения Земли.

тяжелые кристаллические породы, через которые продольные волны проходят со скоростью 5,5—6,5 км/с. В этой группе пород очень распространены граниты.

3. Продукты разрушения кристаллических пород, которые были снесены реками в моря, и образовали разные осадочные породы. В них продольные сейсмические волны распространяются со сравнительно небольшой скоростью (1—3 км/с).

Изучение закономерностей распространения сейсмических волн в толще земной коры позволило установить, что эти группы пород образуют три слоя. Поверхностный слой сложен осадочными породами, ниже расположен слой, условно названный гранитным, так как скорость распространения продольных волн равна 5,5—6,5 км/с. Этот слой находится не везде, а только на определенных участках земной коры. Самый нижний слой представлен плотными тяжелыми породами, через которые продольные волны проходят со скоростью 6,5—7,2 км/с. Поэтому этот слой условно назвали базальтовым. Нижней его границей является поверхность Мохоровичича.

При изучении земной коры было обнаружено ее неодинаковое строение в разных районах. После длительных исследований ученые выделили два основных типа строения земной коры — континентальный и океанический.

Для континентального типа коры, во-первых, типична весьма значительная мощность. При этом поверхность Мохоровичича — граница корового и мантийного веществ — располагается на глубине 40—50 км, а в ряде районов еще глубже. Мощность континентальной коры меняется не случайно, она закономерно увеличивается на площади горных стран. Так, например, на Русской равнине она составляет около 40 км, а на Памире — в полтора раза больше. Особенно велика мощность земной коры в горных областях, которые расположены на краях материков. Например, в Скалистых горах Северной Америки она значительно превышает 50 км.

Во-вторых, для континентального типа земной коры характерно постоянное присутствие мощного гранитного слоя. Его толщина в среднем составляет около 20 км, хотя часто бывает значительно больше — до 40 км.

Третья особенность континентальной коры заключается в том, что мощности осадочного и базальтового слоев в этом типе коры имеют наибольшую величину: среднее значение для осадочного слоя — 3,5 км, для базальтового — свыше 20 км. Сравнительно недавно установлено, что основная масса осадочных пород находится в пределах континентов. На первый взгляд это вызывает недоумение: почему на континентах, а не в океанах накапливаются такие толщи осадков? Это объясняется тем, что в континентальной коре возникают огромные прогибы — геосинклинали. Постепенное их опускание сопровождается одновременным заполнением продуктами разрушения окружающих горных пород. В геосинклиналях откладываются мощные толщи. В них сосредоточено около

75% всех осадочных пород, которые находятся на континентах. Эти толщи сминаются в складки, пересекаются глубокими разломами; на месте прогибов поднимаются величественные горные системы.

Наряду с такими подвижными участками в континентальной коре существуют обширные стабильные области — платформы. Они представляют собой очень древние складчатые сооружения, которые с течением времени были выровнены. Большая часть платформ также покрыта чехлом осадочных пород, но их мощность значительно меньше, чем в прогибах — геосинклиналях. Так, например, почти всю европейскую часть СССР занимает огромная Русская (Восточно-Европейская) платформа. Слой осадочных пород на ее площади меняется от 2 км до 0. В районе Москвы эта толща измеряется 1658 м, в районе Ленинграда — всего около 200 м, а в Карелии породы гранитного слоя выходят на поверхность. Выступы кристаллического основания платформы называются щитами. В частности, Карелия находится на территории Балтийского щита.

Совершенно иным строением обладает земная кора, слагающая дно океанов. Здесь мощность коры резко сокращается и вещество мантии подходит близко к поверхности. Гранитный слой отсутствует, осадочный — небольшой. В Тихом океане земная кора имеет суммарную мощность 5—6 км, а в Атлантическом океане есть места, где под осадочной толщей в 0,5—1,0 км располагается базальтовый слой в 3—4 км. Средняя толщина океанической коры в целом немногим более 7 км. Отметим, что с увеличением глубины океана мощность коры не уменьшается.

В настоящее время выделяют также переходный (субконтинентальный) тип коры, типичный для подводной окраины материков. В пределах шельфа (покрытой морем периферической части материка) сильно сокращается гранитный слой, который замещается толщей осадков, а затем по направлению к ложу океана начинается уменьшение базальтового слоя. Граница между океанической и субконтинентальной корой проходит на глубине моря между 2—3,5 км.

Земная кора океанического типа характеризуется разнообразными структурами. На дне центральной части океанов протягиваются мощные горные системы — срединно-океанические хребты. В своей осевой части эти хребты рассечены глубокими и узкими рифтовыми долинами с крутыми бортами. К ним наиболее близко подходит таинственное мантийное вещество. Вдоль островных дуг и горных сооружений по окраинам материков располагаются глубоководные желоба. Наряду с океаническими хребтами и впадинами имеются обширные глубоководные равнины.

Хотя кора океанического типа занимает большую площадь, чем континентальная и субконтинентальная, в силу ее небольшой мощности в ней сосредоточен лишь 21% всего объема земной коры. Континентальная кора составляет около 64%, переходная — 15%.



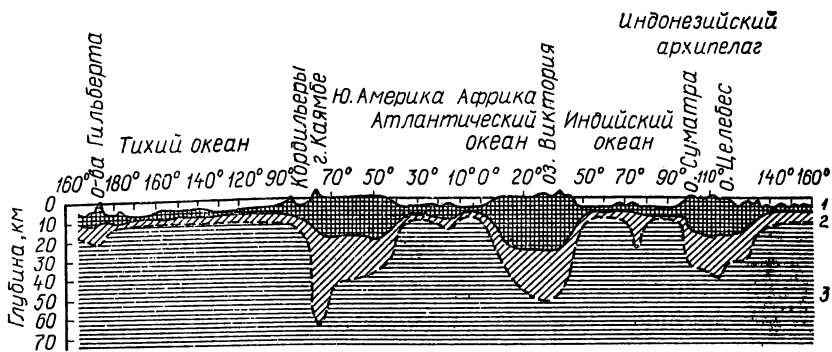


Рис. 2. Схематический разрез земной коры по экватору (по Р. М. Деменцкой):  
 1 — породы гранитного слоя и осадочная толща; 2 — породы базальтового слоя;  
 3 — мантия.

На рисунке 2 изображена схема, отражающая современные представления о строении земной коры. Участки континентальной коры соединены обширной, но сравнительно тонкой океанической корой. Континентальные массивы, как айсберги, лишь незначительно погружены над поверхностью геоида и на десятки километров погружены в мантию. Вещество мантии в общем твердое. Но, как уже раньше упоминалось, на глубине от 100 до 250 км под континентами и от 50 до 400 км под океанами располагается астеносфера — зона относительно вязкого состояния, возможно, смесь твердого и частично расплавленного материала. Наличие астеносферы делает возможным вертикальное и горизонтальное перемещение отдельных блоков и глыб, из которых состоит земная кора.

## ИЗ ЧЕГО СОСТОИТ ЗЕМНАЯ КОРА

Легко ли установить химический состав земной коры? Такая титаническая работа непосильна не только одному человеку, но и целому поколению. Для решения этой задачи требовались усилия многих и многих ученых, представителей разных наук.

Особенно важное значение имели химические исследования. Один из классиков естествознания, наш замечательный соотечественник М. В. Ломоносов ясно представлял многие геохимические проблемы и подчеркивал ведущую роль химии в познании недр Земли. Эту идею он настойчиво развивал в своих научных трудах, таких, как «Слово о пользе Химии» (1751 г.), «Слово о разделении металлов от трясения земли» (1757 г.) и в обширном трактате «Первые основания металлургии или рудных дел» (1763 г.). Эти мысли казались ему настолько важными, что он их пропагандировал и в поэтической форме:

В земные недра ты, Химия,  
Проникни взора остротой  
И, что содержит в них Россия,  
Златы сокровища открой.

Исторически так случилось, что миссию по изучению химии Земли в XVIII—XIX вв. взяла на себя минералогия — наука о природных химических соединениях. Не случайно один из основателей химии — И. Берцелиус называл минералогию «химией земной коры». Постепенно, к середине прошлого века, был накоплен обширный материал о составе не только распространенных, но и редких минералов. Внимание большинства ученых было сосредоточено на кропотливом сборе фактов. Время крупных обобщений еще было впереди. Тем не менее попытки таких обобщений предпринимались с начала XIX в. В 1813 г. немецкий химик И. Деберейнер обратил внимание на преобладание в земной коре элементов с небольшими атомными массами. В 1815 г. английский минералог Филлипс впервые произвел подсчеты содержания 10 химических элементов в земной коре. Французский геолог Эли де Бомон в 1847 г. сделал попытку объяснить образование химического состава земной коры в связи с вулканической деятельностью. Но эти ориентировочные расчеты не привлекли внимания ученых и не нашли отражения ни в научных сводках, ни в учебниках. Это хорошо понимали многие ученые. В одном из первых учебников геологии, переведенных в России, известный геолог К. Фохт писал о том, что химическая сторона геологии еще слишком мало разработана, а изучение ее находится еще в младенчестве.

В конце XIX в. главный химик Геологической службы США Ф. Кларк начал свою многолетнюю работу по определению химического состава земной коры на основании статистического обобщения данных анализов. Он рассуждал следующим образом: чем более распространен какой-либо тип горных пород, тем в большем количестве отбираются образцы этих пород, тем чаще выполняются их анализы. Суммируя все имеющиеся анализы, можно получить представление о составе верхней части земной коры. Эту верхнюю часть Ф. Кларк условно ограничил глубиной 10 миль (16 км). Более сорока лет работал ученый над этой проблемой и несколько раз (с 1908 по 1924 г.) публиковал все более подробные сведения о содержании химических элементов и других природных образований в земной коре.

Положения, из которых исходил Ф. Кларк, были не абсолютно правильны. Одна формальная статистика не может дать исчерпывающий ответ на сложный вопрос о составе земной коры. Строение земной коры в начале нашего века еще не было изучено настолько, чтобы это можно было учесть при расчетах. Последние цифры Кларка, опубликованные в 1924 г., базировались на внушительном фактическом материале — более 5000 химических анализов. Но все пробы были отобраны на суше и, следовательно, могли характеризовать не земную кору в целом, а лишь ее континентальный тип. Тем не

менее работы американского ученого открыли новый этап изучения Земли — исследования по оценке количественной распространенности химических элементов в земной коре и других объектах.

Ф. Кларк установил, что в составе земной коры преобладают восемь химических элементов: кислород, кремний, алюминий, железо, магний, кальций, калий и натрий. Этот основной вывод был неоднократно подтвержден другими исследователями.

Таблица 1

Средний химический состав земной коры

Оксиды	Содержание веществ, в %					
	по Ф. Кларку, 1924	По А. П. Виноградову, 1962	По А. Поддериарту, 1955		По А. Б. Ронову и А. А. Ярошевскому, 1967	
			в континентальной коре	в земной коре в целом	в континентальной коре	в земной коре в целом
SiO <sub>2</sub>	60,3	63,4	59,4	55,2	61,9	59,3
TiO <sub>2</sub>	1,0	0,7	1,2	1,6	0,8	0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,6	15,3	15,5	15,3	15,6	15,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	2,5	2,3	2,8	2,6	2,5
FeO	3,8	3,7	5,0	5,8	3,9	4,5
MnO	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
MgO	3,5	3,1	4,2	5,2	3,1	4,0
CaO	5,2	4,6	6,7	8,8	5,7	7,2
Na <sub>2</sub> O	3,8	3,4	3,1	2,9	3,1	3,0
K <sub>2</sub> O	3,2	3,0	2,3	1,9	2,9	2,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,2

В таблице приведены данные, полученные учеными в разное время. Эти данные показывают развитие представлений о составе земной коры. В первой графе помещены цифры, найденные Ф. Кларком. Они вычислены при условном ограничении изученной мощности земной коры глубиной 10 миль (16 км). Во второй графе находятся данные академика А. П. Виноградова, которые рассчитаны из условного соотношения двух частей гранита и одной части базальта. Как мы знаем из предыдущего раздела, это не отражает истинного соотношения горных пород в земной коре. Третья графа содержит цифры, впервые рассчитанные с учетом определения объема земной коры, нижней границей которой является поверхность Мохоровичича. Данные советских геохимиков А. Б. Ронина и А. А. Ярошевского получены аналогичным образом, но на основании более точных сведений.

Как следует из данных, приведенных в таблице, колебания в цифрах, вычисленных разными учеными, не меняют общую картину. В составе земной коры резко преобладают кислород и кремний, которые составляют примерно  $\frac{3}{4}$  всей ее массы.

Таким образом, в конце XIX в. стало научным фактом, что земная кора состоит из восьми элементов, которые составляют более

99% ее массы и среди которых на первом месте стоят кислород и кремний. Правда, представления об этом кремнекислородном веществе носили несколько отвлеченный характер. Минералоги и химики прекрасно знали, что земная кора состоит не из беспорядочной смеси атомов кислорода, кремния и других распространенных элементов, а из вполне определенных минералов, т. е. природных химических соединений. Но их строение было неизвестно.

Выяснить строение химического соединения — значит установить, как связаны между собой атомы. Инерция мысли заставляла ученых задумываться над строением молекулы, так как они предполагали, что мельчайшей частицей, сохраняющей свойства данного вещества, является молекула. Согласно такому взгляду, атомы должны входить в молекулы, из которых состоят минералы. Было высказано много предположений, но ни одно полностью не могло объяснить особенностей строения и свойств природных кремнекислородных соединений.

Наиболее распространенным было мнение, что кремнекислородные соединения, слагающие земную кору, являются производными одной или нескольких кремниевых кислот. Поэтому эти соединения получили название силикатов, т. е. солей кремниевой кислоты. Например, ортокремниевая кислота имеет формулу  $H_4SiO_4$ , ее магниевая соль —  $Mg_2SiO_4$ . Формула метакремниевой кислоты  $H_2SiO_3$ , ее магниевая соль —  $MgSiO_3$ . Для объяснения сложного состава многих минералов-силикатов было предложено большое число формул гипотетических кремниевых кислот.

Но все они не могли дать удовлетворительного объяснения, потому что в природе простые кремниевые кислоты неизвестны, а соединения, которые по формальным признакам относили к кислотам, были на них совсем не похожи. Так, например, некоторые ученые рассматривали глину как алюмокремниевую кислоту. Затруднения с расшифровкой химического строения минералов-силикатов исторически закономерны и обусловлены невысоким уровнем знаний о строении вещества.

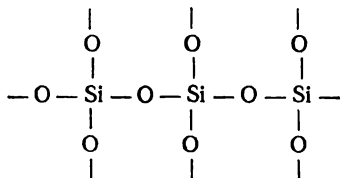
Подавляющее большинство минералов имеют кристаллическое строение. Его главной чертой является упорядоченное расположение материальных частиц, образующих это вещество. Когда-то кристаллографы предполагали, что молекулы кристаллических тел имеют определенную форму, благодаря чему и образуются кристаллы — природные многогранники. Но в начале XX в. было сделано открытие, которое вооружило ученых ценным методом исследования и позволило пересмотреть взгляды на строение кристаллических веществ.

В 1912 г. немецкий физик Лауэ обнаружил явление дифракции рентгеновских лучей, пропускаемых через кристалл. Это происходит в силу того, что длина волн этих лучей близка к расстоянию между атомами в кристаллическом веществе. Было установлено, что в кристалле атомы располагаются на строго определенных расстояниях между собой. Таким образом появилась возможность

определить межатомные расстояния и так называемый эффективный радиус атома.

Представим строение атома в пространстве. Вокруг ядра, в котором сосредоточена основная масса атома, вращаются по сложным орбитам (орбиталям) электроны. По образному выражению американского физика Г. Сиборга, если атом был бы величиной со стадион, то ядро имело бы размер футбольного мяча, а электроны — размеры мух, летающих над футбольным полем. Таким образом, вокруг каждого ядра имеется определенная сфера действия, внутрь которой другой атом не может проникнуть. Радиус этой сферы называют атомным или, если это относится к заряженному атому (иону), ионным. Величина радиуса очень мала и измеряется сто-миллионными долями сантиметра ( $10^{-8}$  см) или нанометрами (нм) — миллиардными долями метра ( $10^{-9}$  м).

Рентгеноструктурные исследования позволили обнаружить, что минералы, слагающие земную кору, состоят из расположенных в определенном порядке и бесконечно повторяющихся атомов или ионов. Хотя химический состав минералов мы пишем в виде молекулярной формулы, но в действительности молекул как обособленных материальных частиц в природных кристаллах обычно не существует. Так, например, соединение самых распространенных элементов в земной коре — кислорода и кремния — имеет формулу  $\text{SiO}_2$ . Но это не означает, что кристаллическое вещество, имеющее такой состав, будет состоять из молекул  $\text{SiO}_2$ . Его структурную формулу можно изобразить так:



Таким образом, необходимость в молекулярной теории состава силикатов отпала, а вместе с тем исчезла потребность в умозрительном конструировании гипотетических кремниевых кислот. Но одновременно возник вопрос: как связаны атомы в тех химических соединениях, которые образуют земную кору?

Кристаллы, состоящие из молекул, не играют существенной роли в строении земной коры. Поэтому рассмотрим связь между атомами (ионами). У атома на наружном энергетическом уровне может быть от одного до восьми электронов. Когда на уровне находится предельно возможное число электронов, то этот уровень очень устойчив. Такое положение у атомов благородных газов. Атомы всех других элементов имеют незавершенные энергетические уровни и стремятся к их завершению. Это и осуществляется при образовании химической связи между атомами. Известно несколько типов связи. Для минералов, из которых состоит земная кора, особо важное значение имеют ионная и ковалентная связи.

При сильном сближении атомов их электронные оболочки перекрываются и электроны оказываются в сфере воздействия обоих атомов. На участке взаимного наложения между центрами атомов создается двухэлектронное облако с увеличенной плотностью отрицательного заряда. Это способствует росту сил притяжения между ядрами и двойным облаком. Такая связь атомов, осуществляемая электронными парами, называется атомной, или ковалентной. Химическая связь может также создаваться в результате передачи электронов от одного атома к другому с образованием противоположно заряженных атомов (ионов). Эта связь называется ионной.

В минералах наиболее распространены различные сложные комбинации ионной и ковалентной связи. Степень ионности-ковалентности связи оценивается величиной разности электроотрицательности соединяющихся ионов. При разности электроотрицательности менее 1,7 связь имеет преимущественно ковалентный характер, при разности более 1,7 — преимущественно ионный.

Итак, расположение атомов в кристаллическом веществе обуславливается размером их сферы действия, т. е. атомным ( $R_a$ ) или ионным ( $R_i$ ) радиусом. Значение этого показателя очень велико. Рассмотрим его подробнее.

Так как величина радиуса зависит от строения атома, то логично ожидать, что эта величина будет закономерно изменяться по группам и периодам таблицы Д. И. Менделеева. Это так и есть. Объем атома и соответственно атомный радиус увеличивается с возрастанием числа электронных оболочек. Их число равно номеру периода. Поэтому в пределах группы величина атомного радиуса возрастает сверху вниз. Так, например, величина атомного радиуса элементов главной подгруппы I группы таблицы Д. И. Менделеева изменяется следующим образом (в нм):

Li — 0,155; Na — 0,189; K — 0,236; Rb — 0,248; Cs — 0,268; Fr — 0,280

С увеличением заряда атомного ядра сила притяжения электронов ядром увеличивается, в результате чего сокращаются объем атома и атомный радиус. Поэтому в каждом периоде с возрастанием номера химического элемента происходит уменьшение величины радиуса. Например, во II периоде мы имеем следующие величины атомных радиусов (в нм):

Li — 0,155; Be — 0,113; B — 0,091; C — 0,077; N — 0,071

Радиус иона отличается от радиуса нейтрального атома. Хотя связь химических элементов в кристаллическом веществе земной коры сложная, ковалентно-ионная, норвежский геохимик В. Гольдшмидт предложил эту связь рассматривать как чисто ионную. Согласно концепции Гольдшмидта, ионы ведут себя как жесткие сферы (твердые шары). Поэтому радиус каждого конкретного иона рассматривается как постоянная величина. Измерив расстояния между ионами в кристаллическом веществе земной коры и зная размер хотя бы одного иона, можно определить ионные радиусы всех химических элементов. В 1923 г. были установлены размеры

ионов кислорода и фтора, а затем рассчитаны ионные радиусы других элементов. В дальнейшем их величина неоднократно уточнялась. В таблице 2 приведены данные советских ученых — академика Н. В. Белова и Г. В. Бокия.

Таблица 2

Ионные радиусы некоторых химических элементов

Катион	Радиус, в нм	Анион	Радиус, в нм
$K^+$	0,133	$I^-$	0,220
$Ca^{2+}$	0,104	$Br^-$	0,196
$Na^+$	0,097	$S^{2-}$	0,186
$Fe^{2+}$	0,080	$Cl^-$	0,181
$Mg^{2+}$	0,074	$O^{2-}$	0,136
$Fe^{3+}$	0,067	$F^-$	0,133
$Al^{3+}$	0,057		
$Si^{4+}$	0,039		

Из этих данных видно, что особенность ионных радиусов заключается в том, что радиусы отрицательно заряженных ионов (анионов) значительно больше радиусов положительно заряженных ионов (катионов). Это особенно контрастно проявляется у элементов, способных образовывать как анионы, так и катионы. Положительно заряженный ион серы  $S^{+6}$ , входящий в состав сульфат-иона (например, гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), имеет радиус 0,030 нм. Этот же химический элемент в состоянии аниона  $S^{2-}$  имеет радиус 0,186 нм.

Другие закономерности изменения радиусов ионов подобны тем, что характерны для нейтральных атомов. Ионные радиусы химических элементов одной группы таблицы Д. И. Менделеева увеличиваются с возрастанием номера, т. е. сверху вниз. Например, для I группы (в нм):

$$Li^+ - 0,068; Na^+ - 0,098; K^+ - 0,133; Rb^+ - 0,149; Cs^+ - 0,165$$

У элементов одного периода чем больше заряд (валентность) катиона, тем меньше радиус (нм):

$$I \text{ период: } Li^+ - 0,068; Be^{2+} - 0,034; B^{3+} - 0,021; C^{4+} - 0,020$$

$$II \text{ период: } Na^+ - 0,098; Mg^{2+} - 0,074; Al^{3+} - 0,057; Si^{4+} - 0,039$$

$$III \text{ период: } K^+ - 0,133; Ca^{2+} - 0,104; Sc^{3+} - 0,083; Ti^{4+} - 0,064$$

Но вернемся к главной особенности ионных радиусов — их сильно различающейся величине для положительно и отрицательно заряженных атомов одного и того же элемента. Представим себе анионы в виде крупных шаров, а катионы — в виде мелких. Тогда моделью структуры ионно-кристаллического вещества будет пространство, заполненное плотно прилегающими большими шарами-анионами, между которыми должны размещаться мелкие шарики-катионы.

А теперь вспомним, что впервые установил Ф. Кларк и затем подтвердили другие ученые: кислород является основным, преобладающим химическим элементом земной коры. Поразительная, почти парадоксальная картина обнаруживается при пересчете данных о содержании элементов, исходя из взглядов В. М. Гольдшмидта о ионных радиусах (табл. 3). Если учесть относительно крупные размеры анионов кислорода по сравнению с небольшой величиной катионов кремния, то земная кора предстанет перед нами в виде сплошного кислородного каркаса, в пустотах которого располагаются мелкие катионы кремния и некоторых других элементов. Нашу планету охватывает прочный кремнекислородный панцирь. Этот вывод интересен не только своей неожиданностью, но и тем, что он дает ключ к пониманию закономерностей формирования химического состава земной коры.

Таблица 3

Содержание главнейших химических элементов в земной коре

Элемент	Масса, в %	Радиус, в нм	Объем, в %
O	46,60	0,132	91,97
Si	27,72	0,039	0,89
Al	3,13	0,057	0,77
Fe	5,00	0,082	0,68
Mg	2,09	0,078	0,56
Ca	3,63	0,106	1,48
Na	2,83	0,098	1,60
K	2,59	0,133	2,14

По представлениям В. Гольдшмидта, каркас кислородных анионов играет роль своеобразного геохимического фильтра, который допускает внутрь только положительно заряженные ионы определенного размера.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ЗЕМНОЙ КОРЫ

Строгие законы кристаллохимии определяют состав и строение минералов, слагающих земную кору. То обстоятельство, что эти минералы состоят в основном из ограниченного числа химических элементов, не означает простоты их кристаллохимической структуры.

В ионной структуре положительно заряженный атом окружен отрицательно заряженными атомами. Число ионов, приходящееся на противоположно заряженный ион, является его координационным числом.

Представим себе сферы действия ионов в виде твердых шаров, размеры которых пропорциональны ионным радиусам. С этими шарами мы можем моделировать различные кристаллохимические



структуры. Условия моделирования следующие: шары-ионы должны прочно примыкать друг к другу. Это необходимо для того, чтобы структура была устойчива, как каменная стена, где каждый камень прочно поддерживает соседние.

Три соприкасающихся шара оставляют внутри меньшее пространство, чем четыре или шесть шаров (цв. рис. 1). Поэтому если радиус катиона значительно меньше радиуса аниона, то координационное число будет 4, а если отличие ионных радиусов не такое

Таблица 4

Отношение ионных радиусов химических элементов, образующих земную кору (по данным Б. Мейсона, 1971)<sup>1</sup>

Катионы	Радиус, в нм	$R_k/R_o$	Теоретическое координационное число	Координационное число в минералах
K <sup>+</sup>	0,133	0,95	8	8 — 12
Ca <sup>2+</sup>	0,098	0,71	6	6 — 8
Na <sup>+</sup>	0,097	0,69	6	6 — 8
Fe <sup>2+</sup>	0,074	0,53	6	6
Mg <sup>2+</sup>	0,066	0,47	6	6
Fe <sup>3+</sup>	0,064	0,46	6	6
Al <sup>3+</sup>	0,051	0,36	4	4 — 6
Si <sup>4+</sup>	0,042	0,30	4	4

резкое, то могут возникнуть группировки с координационными числами 6 и 8. Так как число окружающих ионов-шаров и размеры внутренней пустоты взаимно связаны, то ясно, что координационное число определяется соотношением ионных радиусов. Если отношение радиуса катиона к радиусу аниона составляет 0,22—0,41, то координационное число будет равно 4, при величине отношения 0,41—0,73 — равно 6, при величине отношения 0,73—1,0 — равно 8, если отношение больше 1 — равно 12.

Координацию иона с другими противоположно заряженными ионами можно представить не только моделью из шаров, но также в виде многогранника, вершины которого являются центрами шаров. Тогда четверная координация будет соответствовать четырехграннику (тетраэдру), шестерная — восьмиграннику (октаэдру), а восьмерная будет соответствовать кубу. Так как основным анионом в земной коре является кислород, то важно установить величину отношения радиусов распространенных катионов ( $R_k$ ) и кислородного иона ( $R_o$ ). Эти данные помещены в таблице 4. Возможность вхождения элемента в ионную структуру определяется величиной радиусов его ионов. Но вместе с тем структура должна быть уравновешена отношением положительных и отрицательных зарядов, т. е. валентностями анионов и катионов. Поэтому для понимания закономерностей геохимии земной коры наряду с величиной радиуса имеет большое значение заряд (валентность) ионов.

<sup>1</sup> Радиус иона кислорода принят равным 0,140 нм.

Сложные кремнекислородные соединения — силикаты — самые распространенные минералы на нашей планете. Они составляют около 80% массы земной коры. А если к этому добавить природный оксид кремния — кварц, то можно сказать, что кремнекислородные соединения образуют примерно 92% земной коры по массе и практически полностью слагают ее объем.

Кристаллические структуры силикатов многообразны, но основу их составляют комбинации самых распространенных ионов — кремния и кислорода. По данным советского кристаллографа и кристаллохимика академика Н. В. Белова, радиус  $O^{2-}$  равен 0,136 нм, радиус катиона кремния — 0,039 нм. Из отношения  $R_{Si}/R_O$  следует, что координационное число кремния равно 4. Таким образом, каждый ион кремния находится в окружении четырех ионов кислорода. Если соединить центры ионов кислорода, то образуется фигура тетраэдра (цв. рис. II). Поэтому эту группировку ионов так и называют кремнекислородным тетраэдром.

Заряд иона кремния +4, сумма зарядов четырех двухвалентных ионов кислорода — 8. Четыре отрицательные валентности кремнекислородного тетраэдра должны тем или иным способом уравновеситься. Прежде всего они могут быть уравновешены дополнительными катионами. Так образуется *островной тип структуры* силикатов. В этом случае кремнекислородные тетраэдры разобщены между собой как острова в архипелаге и связываются в единую структуру двухвалентными катионами магния или железа, у которых близкий размер радиуса. Поэтому состав минерала с такой структурой можно выразить формулой  $(Mg, Fe)_2[SiO_4]^1$ . Этот минерал благодаря темному оливково-зеленому цвету получил название оливин. Он довольно широко распространен в нижней части земной коры. Некоторые горные породы сложены полностью этим минералом. Прозрачные желтовато-зеленые кристаллы — хризолит — успешно используются в ювелирных изделиях.

Кремнекислородные тетраэдры чаще находятся не в изолированном положении, а соединяются через общие ионы кислорода. Например, шесть кремнекислородных группировок, имеющих по два общих иона кислорода, могут соединяться в замкнутое кольцо (цв. рис. III, I). Так возникает *кольцевой тип структуры*, которым, в частности, обладает минерал берилл. Он встречается в виде красивых призматических кристаллов. Драгоценная его разновидность ярко-зеленого цвета называется изумрудом, а голубоватого — аква-маринном.

Очень часто кремнекислородные тетраэдры связываются в бесконечно протяженные *цепочки*. Они могут быть «толщиной» в один тетраэдр, и тогда в них отношение кремния к кислороду равно 1:3. В двоянных цепочках (лентах) оно равно 4:11. Одинарные и двоянные цепочки соединяются между собой катионами. Силика-

---

<sup>1</sup> В квадратных скобках находятся ионы, входящие в состав тетраэдрических групп из четырех ионов кислорода.

ты, структура которых образована одинарными цепочками кремнекислородных тетраэдров, называются пироксенами (цв. рис. III, 2). Пироксен, в структуре которого соединяющим катионом будет магний, имеет формулу  $Mg_2 [Si_2O_6]$ . Более сложная формула силикатов со сдвоенными цепочками кремнекислородных тетраэдров. Эти минералы называются амфиболами (цв. рис. III, 3).

Силикаты с цепочечными структурами — амфиболы и пироксены — очень широко распространены. Они составляют около 16% (по массе) земной коры. Их наиболее распространенными представителями являются известные черные зернистые минералы, входящие в состав гранитов, — обыкновенная роговая обманка и авгит.

Кислородные тетраэдры могут иметь не только по два, но и по три общих кислородных иона, т. е. связываться не только двумя, но и тремя вершинами. При этом образуются плоские слои тетраэдров, у которых свободна только одна вершина (цв. рис. III, 4). Это *слоистый тип структуры*. Слои могут по-разному связываться между собой. В структуре слюд два таких слоя, обращенные друг к другу свободными ионами кислорода, соединяются катионами. Слюды широко распространены в земной коре, составляют около 4% ее массы. Поэтому рассмотрим их структуру подробнее.

Как видно на цветном рисунке III, 4, в каждом плоском слое кремнекислородных тетраэдров на два иона кремния приходится по три иона кислорода, общих для соседних тетраэдров, и два свободных иона кислорода в вершинах тетраэдров. Таким образом, состав слоя должен бы отвечать формуле  $[Si_2O_5]^{2-}$ , а состав двух слоев —  $[Si_4O_{10}]^{4-}$ . Но эти соотношения нарушаются появлением катионов алюминия.

Если мы вернемся к таблице 4, где показаны радиусы катионов, то заметим, что радиус иона  $Al^{3+}$  имеет величину, очень близкую к радиусу иона  $Si^{+4}$ . Отношение ионного радиуса катиона алюминия к радиусу аниона кислорода близко к 0,4, т. е. находится на границе координационных чисел 4 и 6. Поэтому ион алюминия частично входит в четверную группировку ионов кислорода вместо кремния. Наряду с кремнекислородными тетраэдрами образуются алюмокислородные в соотношении 3 : 1. Следовательно, формула двух алюмокремнекислородных слоев будет иметь вид  $[AlSi_3O_{10}]^{6-}$ .

Между алюмокремнекислородными слоями, как начинка между корочками пирога, располагаются трех- или двухвалентные катионы с небольшим радиусом, соединенные с анионами  $OH^-$ . Все это вместе кристаллохимики образно назвали пакетом. Формула трехслойного пакета слюды, образованного сверху и снизу слоями алюмокремнекислородных тетраэдров, а внутри ионами магния и  $OH^-$ , имеет вид  $Mg_3 (OH)_2 [AlSi_3O_{10}]$ .

Как следует из приведенной формулы, электрические заряды ионов в пакете не сбалансированы:  $(+6) + (-2) + (-5) = -1$ . Отрицательные заряды, которые несут трехслойные пакеты, уравновешиваются одновалентными катионами калия. Крупные ионы калия располагаются в межпакетном пространстве и прочно сое-

диняют отдельные пакеты. Окончательная формула магниевой слюды  $KMg_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$ .

Слюды бывают не только магниевыми. Как мы уже отмечали при рассмотрении структуры оливина, ионы  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  очень близки по размерам и могут взаимно заменяться. Поэтому в земной коре встречаются чисто магниевая слюда — флогопит, железистая — лепидомелан и переходного состава железо-магниевая — биотит.

Но этой закономерностью не ограничивается очень изменчивый химический состав слюд. На примере слюд мы можем ознакомиться с замечательным свойством алюминия выступать в двух качествах, не изменяя своей валентности. «Пограничная» величина ионного радиуса этого металла дает ему возможность находиться в двух видах координации: и с четырьмя, и с шестью ионами кислорода. Ионы алюминия с координационным числом 4 входят в состав кислородных тетраэдрических слоев, ионы алюминия с координационным числом 6 находятся внутри пакетов. Значение и поведение алюминия в этих двух случаях неодинаковы: в первом — алюминий, как и кремний, входит в состав кислотного остатка, во втором — ведет себя аналогично щелочноземельному элементу магнию. Так в кристаллохимии силикатов проявляется двойственность алюминия, амфотерность его соединений. В алюминиевой слюде алюминий выступает сразу в двух своих качествах. Поэтому такая слюда имеет формулу  $KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$ .

Железемагнезиальные слюды — биотиты — черного цвета, алюминиевая слюда светлая, прозрачная. Крупные пластины светлой слюды использовались вместо оконного стекла в Древней Руси — в Московии. С этим связано название минерала — мусковит.

Мы видим, что в структуре силикатов кремнекислородные тетраэдры могут находиться в изолированном положении, а могут соединяться через два иона кислорода с соседними тетраэдрами в кольца, цепи и ленты, через три иона кислорода — в слои. Кремнекислородные тетраэдры связываются также между собой четырьмя ионами кислорода. При этом образуется сплошной трехмерный каркас из кремнекислородных тетраэдров (см. рис. III, 5). Такую структуру имеют природные кристаллические оксиды кремния. Среди них наиболее распространен кварц. Он образует много красивых разновидностей. Кристаллы бесцветного, прозрачного кварца называются горным хрусталем, золотистого цвета — цитрином, дымчатые — раухтопазом, фиолетовые — аметистом. В структуре кварца участвуют только ионы кремния и кислорода, их отношение 1 : 2, формула имеет вид  $SiO_2$ , что должно было бы соответствовать связи одного иона кремния с двумя ионами кислорода. В действительности четыре положительных заряда кремния уравновешиваются четырьмя зарядами четырех ионов кислорода, каждый из которых связан с двумя атомами кремния.

Как мы уже знаем, в силикатах кремний может частично замещаться алюминием. Замещение четырехвалентного иона кремния

на трехвалентный ион алюминия нарушает электростатическое равновесие. Оно восстанавливается в результате вхождения в структуру дополнительных катионов (например, калия, натрия кальция и некоторых других ионов с большим радиусом). В результате образуется сложный трехмерный каркас. Такую структуру имеют полевые шпаты. В них группы из четырех кремне- и алюмо-кислородных тетраэдров соединяются ионами с большим радиусом.

Полевые шпаты — самые распространенные минералы. Они составляют более половины массы земной коры. По составу катионов с большим радиусом эти минералы разделяются на две группы. Первая группа калиевых полевых шпатов имеет формулу  $K[AlSi_3O_8]$ . Калиевые полевые шпаты (ортоклаз и микроклин) являются главной составной частью гранитов. Красный цвет гранитных набережных Ленинграда, Александрийской колонны перед Зимним дворцом обусловлен именно этими минералами.

Вторая группа полевых шпатов называется натриево-кальциевыми или плагиоклазами. Если в составе этих минералов алюминий содержится в таком же количестве, как и в калиевых шпатах, т. е. имеется один алюмокислородный тетраэдр на три кремнекислородных, то образуется натриевый плагиоклаз (альбит). Его формула очень похожа на формулу предыдущей группы:  $Na[AlSi_3O_8]$ . В том случае, когда содержание алюминия увеличивается и число ионов этого металла становится равным кремнию, то валентности натрия недостаточно. Комбинация двух алюмокислородных и двух кремнекислородных тетраэдров имеет заряд  $-2$ , который уравнивается двухвалентным ионом кальция. Формула кальциевого плагиоклаза (анортита)  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ .

Так как радиусы ионов натрия и кальция близки между собой, то плагиоклазы образуют сплошной ряд от чисто натриевого до чисто кальциевого представителя. Весь ряд разбит на 100 номеров в соответствии с возрастанием содержания кальциевого представителя. Так, например, плагиоклаз 25 означает, что в составе этого минерала присутствует 25% кальциевого и 75% натриевого компонента.

В заключение обзора структур силикатов, образующихся в земных недрах, еще раз подчеркнем их общие свойства — объемность, непрерывность по всем трем измерениям пространства. Изолированные кремне- и алюмокремнекислородные тетраэдры, их кольца, цепи, листы и каркасы соединены катионами с относительно большими радиусами в бесконечные объемные конструкции. Структура вещества основывается на связях между атомами (ионами). Молекул нет, поэтому отсутствуют молекулярные связи, которые играют такую большую роль в органической химии.

Мы задержались на подробном рассмотрении состава плагиоклазов потому, что на этом примере наиболее хорошо можно познакомиться с замечательным явлением, имеющим очень важное значение для геохимии. Состав природных химических соединений, слагающих земную кору, меняется не случайно, а закономерно,

в зависимости от величины радиусов ионов и координационного числа.

Конечно, кристаллохимическая структура создается образующими ее ионами. Но можно взглянуть на связь ионов и структур с другой стороны: если существует определенная структура, в нее могут войти не любые химические элементы, а лишь те, размер ионов которых будет отвечать данной структуре. Вспомним пример силиката оливина. Его формула  $R_2 [SiO_4]$ , где  $R$  — двухвалентный катион. Но не всякий двухвалентный катион может войти в состав этого соединения, а лишь те, у которых радиус около 0,07 нм, т. е. магний и двухвалентное железо. Присутствие кальция в этом минерале невозможно, потому что ионный радиус этого элемента настолько велик, что он не может поместиться в данной структуре. Так как радиусы ионов магния и двухвалентного железа близки, то они могут замещать один другого в любой пропорции.

Взаимное замещение ионов в кристаллической структуре без нарушения ее строения называется *изоморфизмом*. Это явление очень широко распространено в земной коре. Минералы группы оливина представляют собой непрерывный изоморфный ряд от железистого до магниевоего представителя. В этом ряду происходит замещение одного иона на другой при их одинаковой валентности. Но бывают и более сложные случаи. Например, плагиоклазы также образуют сплошной и непрерывный изоморфный ряд от натриевого до кальциевого представителя. Однако замещение здесь происходит не ион на ион (как в оливине), а в результате сбалансированной замены нескольких ионов. Трехвалентный ион алюминия замещает четырехвалентный кремний, и одновременно с этим идет замена одновалентного натрия на двухвалентный кальций:  $Al^{3+}$  и  $Ca^{2+}$  на  $Si^{4+}$  и  $Na^+$ .

Обратите внимание на то, что первое условие для изоморфного замещения — размер ионного радиуса. Магний и кальций по химическим свойствам очень близкие элементы. Они относятся к одной и той же группе таблицы Д. И. Менделеева, имеют одинаковую валентность, во многих химических реакциях ведут себя однотипно. Но их ионные радиусы разные, и это оказывается решающим. В плагиоклазах магний даже в самой ничтожной мере не может заменить натрий, хотя это с успехом выполняет кальций.

Хотя явление изоморфизма было открыто химиками в начале XIX в., сущность этого явления стала ясна лишь после разработки метода рентгеноструктурного анализа и выяснения структуры кристаллического вещества. Изоморфизм — один из ярких примеров того, как на основе законов кристаллохимии в земной коре происходит сортировка химических элементов.

Изучение ионных радиусов, анализ структуры кристаллического вещества земной коры постепенно привели ученых к выводу, что образование земной коры — это не просто отвердевание расплавленной лавы, как предполагали раньше, а сложный процесс дифференциации атомов химических элементов.

## РАЗДЕЛЕНИЕ И ОБЪЕДИНЕНИЕ АТОМОВ В ЗЕМНЫХ НЕДРАХ

Когда-то думали, что наша планета — остывающий шар, покрытый тонкой застывшей пленкой и с огненным ядром в центре. Потом ученые обнаружили, что Земля в целом ведет себя как твердое тело, но считали, что под земной корой имеется мощный слой расплавленного вещества. Еще позднее стало известно, что не только земная кора, но и расположенное глубже вещество мантии находятся в твердом состоянии.

И тем не менее в недрах Земли существуют огненно-жидкие массы. Об этом свидетельствуют не только следы деятельности таких расплавов в геологическом прошлом, но также современные вулканические извержения и излияния раскаленной лавы.

Мы знаем, что в нижних частях земной коры и в мантии господствуют высокие температуры, при которых возможно плавление горных пород. Отсутствие сплошного жидкого слоя объясняется быстрым нарастанием давления в глубинах Земли. Давление в десятки тысяч атмосфер повышает температуру плавления горных пород на несколько сотен градусов. И все же при определенных сочетаниях температур и давлений происходит частичное плавление твердого вещества.

Жидкое расплавленное вещество, находящееся в недрах Земли, называется магмой. На основании экспериментального изучения силикатных расплавов ученые выявили, что на разных глубинах образуется магма неодинакового состава (рис. 3). Сильно обогащенная кремнием магма может возникнуть в континентальной коре на глубине 20—30 км при температуре 650 °С и выше. Магма, богатая магнием и железом, образуется при температуре в 2—3 раза

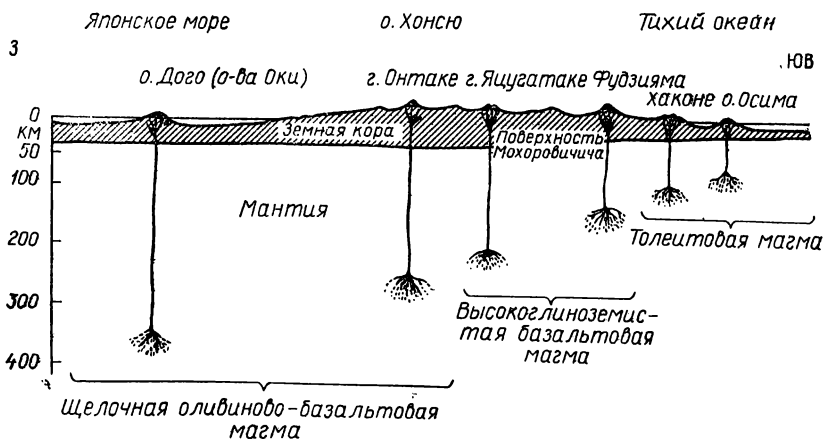


Рис. 3. Глубины образования магмы и расположение магматических камер в Японии (по Х. Куно).

выше в мантии (в пределах астеносферы) на глубине от 100 до 400 км. Через глубокие разломы она внедряется в более высокие участки, где возникают магматические резервуары.

Горные породы, образовавшиеся из магмы, составляют около 90% объема земной коры. Поэтому процессы магматизма играют важную роль в геохимии земной коры.

Магма — сложный растров-расплав силикатного состава. В нем преобладают те же восемь химических элементов, которые слагают земную кору. Вместе с тем состав магмы отличается от состава горных пород значительным количеством легколетучих соединений — паров воды и различных газов. Эти вещества растворены в магме благодаря очень большому давлению. Они уменьшают вязкость силикатного расплава, придают ему значительную подвижность, повышают растворимость некоторых соединений и увеличивают воздействие магмы на окружающие породы.

Движение магмы к поверхности обусловлено, во-первых, огромным давлением толщ горных пород; во-вторых, с уменьшением давления увеличивается объем магмы за счет выделения растворенных газов. Магматическое вещество, содержащее 9—10% воды, при подъеме с глубины в 40 км к поверхности увеличивает свой объем примерно в 1000 раз. Резкое увеличение объема начинается с глубины около 5 км от поверхности.

Непосредственное изучение магмы в наше время технически невозможно. Раскаленная масса, изливающаяся из вулканов, доступна нашему изучению, но это уже не магма, а ее силикатная часть, лишенная паров и газов, которая называется лавой. Точно так же нельзя получить магму, если расплавить базальт или другую горную породу.

Одни ученые считают, что в магматическом веществе кремний и кислород присутствуют в виде молекул  $\text{SiO}_2$ , которые преобразуются в ионы при кристаллизации твердого вещества. Другие предполагают, что в силикатных расплавах сохраняются кремнекислородные тетраэдры, которые связаны в полимерные соединения. Эти соединения обуславливают высокую вязкость расплава. Чем больше в расплаве кремнезема, тем он более вязок. Ионы с большим радиусом и вода способствуют разрыву связей в полимерных кремнекислородных соединениях и понижают вязкость расплава.

С момента возникновения магмы и до образования из нее горных пород магматическое вещество претерпевает сложную эволюцию. Так как в химическом составе магмы преобладают кислород, кремний и другие распространенные в земной коре элементы, то при ее затвердевании образуются вполне определенные химические соединения. Это уже нам знакомые минералы: оксид кремния — кварц, силикаты — калиевые и кальциево-натриевые полевые шпаты, слюды, амфиболы и пироксены, оливины. Различные сочетания этих минералов создают почти все разнообразие магматических горных пород.



Большое значение имеет последовательность кристаллизации минералов. Вещество магмы не твердеет одновременно. В первую очередь кристаллизуются минералы, устойчивые при высоких температурах. Но они сразу после своего образования начинают реагировать с окружающим расплавом. Дальнейший ход реакций может осуществляться двумя путями.

Первый путь заключается в последовательной кристаллизации изоморфного ряда самых распространенных силикатов — плагиоклазов. Самым высокотемпературным минералом в этом ряду является кальциевый плагиоклаз  $\text{Ca} [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ . Он кристаллизуется при температуре около  $1550^\circ\text{C}$ . Остальные представители этого ряда кристаллизуются при более низких температурах, вплоть до  $1118^\circ\text{C}$ , когда образуется конечный член ряда — натриевый плагиоклаз альбит  $\text{Na} [\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Возникшие кристаллы кальциевого плагиоклаза по мере остывания магмы реагируют с окружающим расплавом. Если в расплаве имеется необходимое количество кремния и натрия, то кристаллохимическая структура плагиоклаза будет постепенно преобразовываться путем замещения  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Na}^+$  и  $\text{Si}^{4+}$ . Этот процесс будет развиваться до тех пор, пока не возникнет плагиоклаз, соответствующий составу исходного расплава.

Иначе идет кристаллизация тяжелых железо-магниевого силикатов. Это происходит путем последовательного возникновения минералов. Вначале образуются высокотемпературные минералы группы оливина, кристаллическая структура которых состоит из разобщенных кремнекислородных тетраэдров, соединенных ионами магния и железа. При более низкой температуре кристаллизуются пироксены, обладающие структурой из одинарных цепочек кремнекислородных тетраэдров, затем — амфиболы со структурой из двойных цепочек, далее — слюды со слоистой структурой. Если в составе магмы наряду с железом и магнием достаточно много кремния, то соединения типа оливина будут неустойчивы, в этих условиях возникнут другие силикаты, содержащие больше кремнекислородных тетраэдров. Самым последним кристаллизуется чистый оксид кремния — кварц. Он образуется при температуре значительно более низкой, чем силикаты, при  $573^\circ\text{C}$ .

Последовательность магматической кристаллизации установлена американским ученым Н. Боуэном в виде двух реакционных рядов:



В зависимости от состава магмы и условий кристаллизации образуются различные магматические горные породы. Те из них, которые содержат много минералов, богатых кремнекислородными тетраэдрами (в пересчете на  $\text{SiO}_2$  от 65% и более), называются кислыми. Это название связано со старыми представлениями о силикатах как солях кремниевой кислоты. К таким кремнекислым, или просто кислым, породам относятся граниты. Название «кислый» условное. Оно лишь указывает на обилие предполагавшейся кремниевой кислоты.

В гранитах мало силикатов темного цвета, в состав которых входят железо и магний. К тому же эти силикаты содержат относительно много кремнекислородных тетраэдров, так как они обладают слоистой или ленточной кристаллохимической структурой. Преобладают в гранитах высококремнистые полевые шпаты, которые составляют значительно больше половины массы породы. Но в кислом магматическом расплаве было так много кремния и кислорода, что эти элементы не могли полностью войти в состав силикатов. Избыток кремнезема кристаллизуется в виде оксида кремния — кварца, которого в гранитах 25—30%.

Если в магме было меньше кремния, чем в кислой породе, то образуются магматические породы, называемые средними. Они сложены преимущественно высококремнистыми силикатами, но свободного оксида кремния в них уже нет, да и темноцветных железо-магниевых силикатов значительно больше, чем в гранитах.

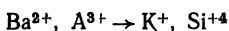
При дальнейшем уменьшении кремния в магме в застывшей породе содержится от 45 до 52%  $\text{SiO}_2$ . Такие породы называются основными. Действительно, двухвалентных катионов в них значительно больше, чем в кислых породах. Эти породы более тяжелые по сравнению с кислыми и состоят наполовину из кальций-натриевых плагиоклазов, а наполовину из темноцветных железо-магниевых силикатов, имеющих пониженное количество кремнекислородных тетраэдров и цепочечную структуру. Примером пород основного состава могут служить базальты — самая распространенная в земной коре горная порода.

Когда магма сильно обогащена магнием и железом, а кремния в ней очень мало, то образуются породы с содержанием кремнезема меньше 45%. В силикатах, слагающих эти породы, кремнекислородных тетраэдров так мало, что они не могут образовывать не только листы, но даже одинарные цепочки. В них преобладают структуры изолированных тетраэдров, связанных ионами железа и магния. Эти черные плотные породы тяжелее базальтов. Предполагают, что их состав близок к составу вещества верхней мантии.

В процессе магматической кристаллизации происходит определенное разделение химических элементов. Так, например, первые выделившиеся кристаллические структуры активно поглощают из магмы железо и магний. Поэтому остаточный расплав все больше обогащается кремнием и кристаллизуются все более богатые этим элементом минералы. Спокойное течение кристаллизации часто

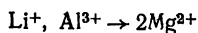
осложняется другими процессами. Например, ранние железомagneйные силикаты более тяжелые, чем магма, и поэтому они могут опускаться на дно магматической камеры, способствуя разделению исходной магмы на тяжелую, обогащенную железом и магнием, и легкую, с высоким содержанием кремния и алюминия. В магму обрушиваются глыбы твердых пород и изменяют ее состав. Мощные геологические движения прерывают процесс кристаллизации и выдавливают оставшийся расплав в другое место или способствуют его излиянию на поверхность. Но в любом случае при образовании магматических горных пород происходит закономерная сортировка атомов.

До сих пор мы говорили только о главных восьми химических элементах. Но в магме содержатся все элементы таблицы Д. И. Менделеева, только в неодинаковом количестве. Малораспространенные элементы входят в кристаллохимические структуры силикатов в виде особых (изоморфных) примесей, если элемент имеет подходящий ионный радиус. Например, ион двухвалентного бария с радиусом 0,134 нм может встать на место одновалентного калия с радиусом 0,133 нм. Поэтому не удивительно, что в калиевых полевых шпатах всегда присутствует примесь бария. Когда в исходном расплаве много бария, то образуются сильно обогащенные этим элементом полевые шпаты, вплоть до чисто бариевого. Так как калий одновалентен, то его замещение двухвалентным барием сопровождается одновременным замещением кремния алюминием:



Поэтому формула бариевого полевого шпата, редкого минерала цельзиана  $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ .

А вот ионный радиус одновалентного лития очень близок к радиусу двухвалентного магния. Поэтому в структуре слюды возможно замещение:



Так образуются литиевые слюды — ценное минеральное сырье.

Явления изоморфизма играют очень важную роль в химии силикатов. Изучению этих явлений посвятил свою диссертацию Д. И. Менделеев. Проблема изоморфизма была глубоко исследована В. И. Вернадским, который установил для разных условий группы элементов, способных к взаимному замещению, — изоморфные ряды. В результате явлений изоморфизма при магматической кристаллизации происходит сортировка малораспространенных химических элементов. Например, определенный набор химических элементов создается в горных породах основного (базальтового) состава, где много железа и магния, но понижено содержание кремния. Другая группа элементов содержится в породах кислого (гранитного) состава, где много кремния и алюминия, но мало железа и магния. Одновременно с главными элементами в кристаллохимических структурах улавливаются малораспространенные эле-

менты. В базальтах это ионы металлов с радиусами, близкими к радиусам ионов магния и двухвалентного железа (никель, кобальт и др.). В гранитах это ионы с относительно большими радиусами (барий, литий, свинец и др.).

Важным фактором геохимического разделения атомов при образовании кристаллического вещества земной коры является преобладание атомов кислорода и кремния. Химические элементы, обладающие слишком большими или слишком малыми радиусами ионов, не могут входить в кристаллическое вещество горных пород. Они скапливаются в магматическом остатке — в том, что осталось от магмы после кристаллизации породообразующих силикатов. К таким элементам относятся (в скобках указана величина ионного радиуса в нм)  $C^{+4}$  (0,020);  $B^{3+}$  (0,020);  $Be^{2+}$  (0,034);  $S^{+6}$  (0,034);  $S^{2-}$  (0,174);  $Cl^{-}$  (0,181);  $Sc^{2-}$  (0,198) и др.

Состав магматического остатка непосредственно проанализировать пока нельзя, как нельзя определить состав магмы. Но можно получить представление о составе остатка, изучив вулканические газы. Когда магма застывает на небольшой глубине, то происходит энергичная возгонка — выделение больших масс веществ в газообразном состоянии. Основной составной частью этих газов являются пары воды, занимающие от 80 до 99,9% объема газов. В более или менее значительном количестве присутствуют соединения  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $H_3BO_3$  и др. Летучие вещества выносятся в огромном количестве. Часть выносимых химических элементов рассеивается в водах и атмосфере, часть образует нерастворимые соединения и выпадает. В процессе возгонки на стенах вулканических кратеров осаждаются сернистые соединения многих металлов, их оксиды и пр. Судя по этим данным, магматический остаток представляет собой газонасыщенные растворы, насыщенные многими химическими элементами. В них на глубине происходят специфические процессы.

По мере завершения кристаллизации силикатов в расплаве все больше концентрируются летучие соединения. Они по самым тонким трещинам проникают в окружающие горные породы, вызывая их перекристаллизацию, и переносят многие (даже труднорастворимые) соединения. Установлено, что 1 л водяного пара при  $450^\circ C$  и давлении около  $4 \cdot 10^7$  Па может переносить более 200 мг  $SiO_2$ . В таких условиях формируются особые образования — пегматиты. Они представляют не только теоретический интерес, но имеют большую практическую ценность. В них накапливаются многие ценные химические элементы: бериллий, литий, рубидий, цирконий, редкоземельные элементы и др. В пегматитах образуются многие минералы, содержащие легколетучие элементы, — литиевые слюды, топазы, бериллы. Характерная черта пегматитов — большие, часто гигантские, кристаллы. Недавно, в 1976 г., в пегматитах Минас Жираэс (Бразилия) был найден кристалл топаза массой 117 кг и кристалл аквамарина длиной полметра. Есть еще более поразительные примеры. В пегматитах знаменитых Ильменских гор

на Южном Урале была целая горная разработка в одном кристалле амазонита — полевого шпата, окрашенного примесью редких элементов в зеленый цвет. Большой вклад в изучение пегматитов внес крупный советский геохимик академик А. Е. Ферсман.

Среди процессов «разбраковки» химических элементов, содержащихся в магме, особенно удивительно обособление и концентрация металлов. Их выделение из силикатной массы сопровождается все стадии и ступени эволюции магматического вещества. Еще до начала кристаллизации магмы тяжелые металлы могут выделиться из общего расплава. Это достигается в результате эффекта ликвации — разделения несмешивающихся жидкостей. Известно, что некоторые жидкости прекрасно смешиваются, как, например, вода и спирт. Но сколько бы ни перемешивали воду с растительным маслом, смешивания не произойдет; через небольшое время обе жидкости четко разделятся: вода внизу, масло вверху. Аналогичные процессы происходят в недрах Земли. Тяжелый расплав соединений металлов с серой отделяется от силикатного расплава и скапливается внизу магматической камеры. Так как сульфидный расплав застывает при более низкой температуре, чем силикатный, то он сохраняется жидким долгое время после кристаллизации силикатов и затвердевания горных пород. Под воздействием геологических движений в горных породах образуются трещины и сколы, в которые отжимается часть сульфидного расплава. Именно таким образом возникли некоторые месторождения медно-никелевых руд, в частности известное месторождение Монче-Тундры на Кольском полуострове (рис. 4).

Значительные массы металлов уходят в газоводный остаток

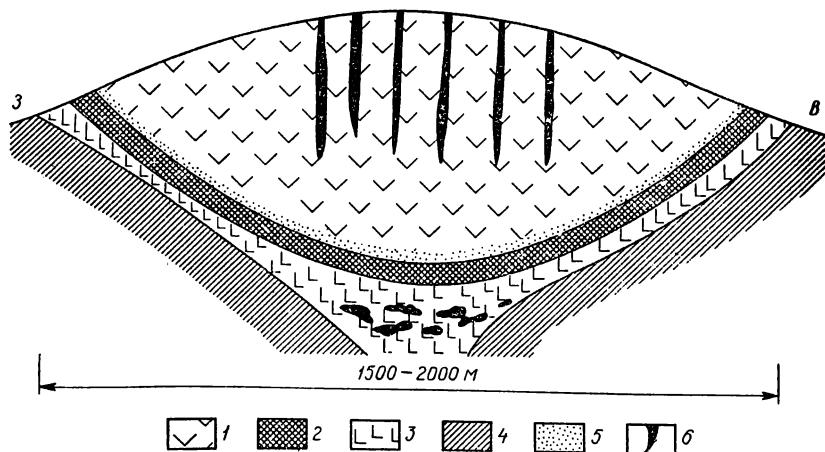


Рис. 4. Схема строения медно-никелевого месторождения Монче-Тундры: 1 — ультраосновные породы; 2 — пироксениты; 3 — нориты; 4 — гнейсы; 5 — вкрапленные руды; 6 — сплошные руды.

после кристаллизации силикатной части магмы. По мере снижения температуры содержание летучих соединений в нем превышает предел их растворимости. Тогда магматический остаток вскипает и из него выделяются газообразные соединения. Так как пределы растворимости разных соединений неодинаковы, то газы выделяются неоднократно, в несколько приемов. Происходит как бы пульсационный выброс определенных химических элементов.

Под воздействием перегретых магматических газодонных остатков горные породы глубоко преобразуются. Новые минералы возникают на месте старых, замещают их, сохраняя объем исходной породы. В то же время число элементов, участвующих в этих реакциях, не уравнивается. Так, например, кварц ( $\text{SiO}_2$ ) замещается пиритом ( $\text{FeS}_2$ ). Замещение одного химического соединения другим, часто совершенно иного состава, при строгом сохранении объема исходного соединения называется *метасоматическим*, а процесс — *метасоматозом*. Эти превращения не могут быть объяснены обычными химическими реакциями и изучены еще не полностью.

На большой глубине в результате воздействия высокотемпературного газодонного магматического состава на горные породы возникают грейзены. Они состоят из кварца, слюды и некоторых минералов, богатых летучими элементами (фтором, бериллием, литием, бором и др.) и их соединениями. Из рудных минералов в грейзенах присутствуют касситерит ( $\text{SnO}_2$ ), вольфрамит ( $\text{FeMnWO}_4$ ), молибденит ( $\text{MoS}_2$ ). Таким образом, олово, вольфрам и молибден образуют наиболее высокотемпературную группу металлов.

Дальнейшее снижение температуры приводит к возникновению глубинных водных, так называемых гидротермальных растворов. Своими свойствами они резко отличаются от водных растворов на поверхности Земли. Глубинная вода, выделившаяся из магмы, представляет собой сгущенный пар, который при температуре ниже  $374\text{--}450^\circ\text{C}$  превращен в жидкость под воздействием высокого давления. В этой жидкости растворено большое количество газов. Такая вода способна растворять и переносить различные соединения, практически нерастворимые в обычных условиях.

Гидротермальные растворы очень подвижны и активно реагируют с минералами. Циркулируя по трещинам, они создают вдоль стенок трещин участки метасоматического изменения пород, образуя вкрапления блестящих кристаллов соединений металлов с серой. Из остывающих растворов кристаллизуются минералы, которые нарастают на стенках трещин и в конце концов полностью их заполняют. Так образуются минеральные жилы. В них вместе с нерудными минералами (кварцем, баритом  $\text{BaSO}_4$ , кальцитом  $\text{CaCO}_3$ ) осаждаются сульфидные соединения молибдена, меди, свинца, цинка, а также самородное золото. Наиболее часто встречаются пирит  $\text{FeS}_2$ , сфалерит  $\text{ZnS}$ , галенит  $\text{PbS}$ , халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ . Форма жил разнообразная. Одни жилы имеют сравнительно простое строение, другие — довольно сложное (рис. 5). Наиболее

низкотемпературные гидротермальные растворы переносят сурьму, висмут, ртуть. Соответственно образуются антимонит  $Sb_2S_3$ , висмутин  $Bi_2S_3$ , киноварь  $HgS$ .

В рудных минералах, помимо главных металлов, присутствуют металлы-примеси. Так, например, в пирите присутствует примесь золота. Иногда эта примесь настолько велика, что возможно промышленное извлечение драгоценного металла. В Забайкалье давно были известны жилы сульфида свинца — галенита — с такой большой примесью серебра, что оно извлекалось несколько веков.

На этих рудниках трудились декабристы. В сульфиде цинка — темном минерале с ярким алмазным блеском (сфалерите) — содержится примесь редких металлов — галлия, кадмия, индия. Эти металлы не образуют самостоятельных месторождений, их извлекают из цинковых руд.

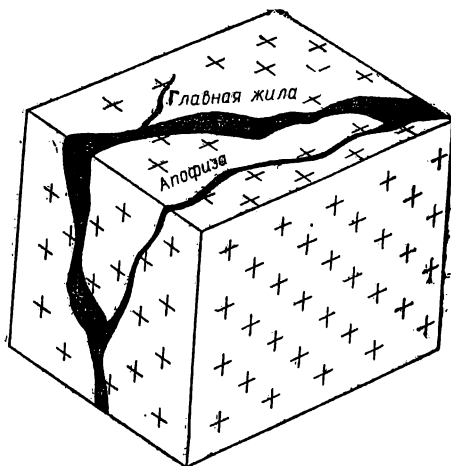


Рис. 5. Гидротермальные кварцево-золоторудные жилы.

## ЧТО ТАКОЕ КЛАРКИ

Мы проследили основные этапы образования кристаллического вещества земной коры. Две стороны этого планетарного процесса должны привлечь наше внимание. Во-первых, движение химических элементов, которое зарождается в недоступных глубинах, охватывает верхнюю часть мантии, пронизывает всю толщу земной коры. Это движение не одностороннее, хотя преимущественно направлено от мантии к земной коре. В последнее время все больше выясняется, что между земной корой и верхней мантией происходит обмен веществ. Отдельные блоки земной коры захватываются и ассимилируются веществом мантии, чтобы затем еще и еще раз расплавиться и войти в состав кристаллического силикатного вещества.

Во-вторых, на фоне этого движения происходит закономерная сортировка атомов и объединение их в определенные ассоциации. Обширным группам горных пород, образующих этажи земной коры, соответствуют свои ассоциации химических элементов. Атомы, которые прошли через фильтр кристаллохимических структур силикатов, либо задерживаются в виде рудных концентраций, либо уходят за пределы земной коры с газовыми струями и глубинными водами.

Можно ли дать количественную оценку перераспределению химических элементов между природными объектами? Конечно, можно, если известно содержание элементов в сравниваемых объектах. Поэтому для геохимии особо важное значение имеет определение среднего содержания химических элементов в разных природных образованиях, прежде всего в земной коре.

Мы уже говорили, что первым, кто занялся этой трудоемкой работой, был Ф. Кларк. Вначале его стремление установить средние данные содержания химических элементов не нашло понимания. Многим ученым казалось, что это совершенно ненужное дело. Они считали, что надо изучать особенности химического состава конкретных минералов и горных пород, а не определять какие-то абстрактные цифры. Но идеи Ф. Кларка вскоре получили поддержку в научных центрах, где зарождались основы геохимии: в столичном университете Норвегии и в Московском университете в России.

Внимание Ф. Кларка в основном было сосредоточено на главных десяти химических элементах, слагающих земную кору. В дальнейшем круг элементов был расширен, но для большей части элементов подсчеты средних содержаний встречали большие трудности. Во-первых, это касалось металлов и, во-вторых, малораспространенных химических элементов.

В Норвегии давно сложилась сильная научная школа минералогов, химиков и металлургов, длительное время настойчиво изучавших руды железа, меди, никеля, свинца и цинка. Крупный норвежский минералог Иоганн Фогт преимущественно интересовался распространением рудных металлов. Он определил соотношение между железом и некоторыми другими металлами (никелем, марганцем, кобальтом). На этом основании, используя данные Ф. Кларка о содержании железа, И. Фогт рассчитал среднее содержание рудных металлов в земной коре. Для расчета содержания цинка, свинца, олова и некоторых других металлов он оригинально использовал экономико-статистические сведения. Эти данные были напечатаны в 1899 г. в статье «Об относительном распространении элементов».

Оставалась большая группа элементов, которые с трудом определялись методами химического анализа. На кафедре минералогии Московского университета под руководством В. И. Вернадского был использован спектроскопический анализ для определения элементов, содержащихся в незначительном количестве.

В результате всех этих усилий ко второму десятилетию XX в. накопился достаточный фактический материал, чтобы получить общее представление о содержании и распространении химических элементов в земной коре, атмосфере, природных водах и даже в различных космических телах. В честь ученого, который наметил путь к количественной оценке распространения химических элементов, А. Е. Ферсман в 1933 г. предложил называть кларком среднее значение содержания элемента в Земле в целом или в других природных телах. Когда мы говорим, что кларк кремния в зем-



ной коре 29,5, это значит, что таково его среднее содержание в процентах.

Таблица 5

Кларки элементов земной коры, расположенные в порядке их убывания  
(по А. П. Виноградову, 1962)

Элемент	Порядковый номер	Значение кларков, в %	Элемент	Порядковый номер	Значение кларков, в %
O	8	47,00	V	23	0,0090
Si	14	29,50	Cr	24	0,0083
Al	13	8,05	Zn	30	0,0083
Fe	26	4,65	Ce	58	0,0070
Ca	20	2,96	Ni	28	0,0058
Na	11	2,50	Cu	29	0,0047
K	19	2,50	Li	3	0,0032
Mg	12	1,87	Y	39	0,0029
Ti	22	0,45	La	57	0,0029
H	1	0,14	Nb	41	0,0020
Mn	25	0,10	Ga	31	0,0019
P	15	0,093	N	7	0,0019
F	9	0,066	Co	27	0,0018
Ba	56	0,065	Pb	82	0,0016
S	16	0,047	Th	90	0,0013
Sr	38	0,034	Sc	21	0,0010
C	6	0,023	Be	4	0,00038
Cl	17	0,017	Cs	55	0,00037
Zr	40	0,017	U	92	0,00025
			Sn	50	0,00025
			Br	35	0,00021
			As	33	0,00017
			Ge	32	0,00014
			W	74	0,00013
			Mo	42	0,00011
			Sb	51	0,00005
			I	53	0,00004
			Cd	48	0,000013
			Hg	80	0,0000083
			Ag	47	0,0000070
			Au	69	0,0000043

В таблице 5 приведены кларки элементов в земной коре в порядке их убывания. Из этой таблицы видно, что содержание разных элементов колеблется в огромном диапазоне и меняется в миллиард раз. В действительности контраст еще больше из-за совершенно ничтожного содержания неустойчивых радиоактивных элементов, таких, как радий, полоний и др.

Кларки — важнейшая величина в геохимии. Их анализ позволяет понять многие закономерности химии Земли, солнечной системы, доступной нашим наблюдениям части вселенной. Атомы — «кирпичи» мироздания. Кларки дают объективные представления о распространенности разного типа таких «кирпичей». Трудно переоценить значение этого химического показателя.

На первый взгляд может показаться, что здравый смысл и жизненный опыт позволяют достаточно обоснованно судить о том, насколько редки те или иные химические элементы. Кто не знает, что золото значительно более редкий металл, чем железо? Но даже самое беглое знакомство со значениями кларков показывает, что мы имеем во многом неверное представление о редкости и распространенности химических элементов. Никто не считает медь чем-то редким. В то же время такой металл, как титан, нам мало знаком. Можно ожидать, что в земной коре его меньше, чем меди, но в действительности кларк титана в 100 раз больше кларка меди. А разве не удивительно, что кларк галлия, которого никто из нас не видел, в 300 раз больше ртути, которая нам с детских лет знакома благодаря термометрам?

Естественно возникает вопрос: а есть ли вообще какие-либо закономерности в распределении кларков? Оказывается, есть. Еще в XIX в. химики обратили внимание на то, что легкие элементы более распространены, чем тяжелые. В 1869 г. Д. И. Менделеев указал, что наиболее распространенные химические элементы имеют малую атомную массу. Если кларки элементов расположить не в порядке убывания их значения, как это сделано в таблице 5, а согласно таблице Д. И. Менделеева, по возрастанию номеров элементов, то это легко заметить.

Масса атома обусловлена массой его ядра, т. е. числом нуклонов (протонов и нейтронов), входящих в его состав. Можно сказать, что кларки химических элементов, как правило, уменьшаются по мере усложнения строения ядра, с увеличением числа нуклонов. Правда, есть исключения из этой общей закономерности.

В 1914 г. итальянский физик Дж. Оддо обратил внимание на то, что в земной коре преобладают элементы с четными порядковыми номерами и четной атомной массой. Более подробно это явление было изучено американским ученым У. Гаркинсом. Оно получило название правила Оддо — Гаркинса. Правило гласит: из двух соседних элементов таблицы Д. И. Менделеева содержание в земной коре четного элемента обычно больше. Это можно легко заметить на примере восьми главных элементов, образующих 99% массы земной коры. Из них четные элементы составляют 86%, а нечетные — всего 13%.

А. Е. Ферсман графически показал закономерности изменения кларков земной коры. Учитывая очень большой диапазон значений, он изобразил на графике не абсолютные цифры кларков, а их логарифмы (рис. 6). Так, например, кларки со значением от 1 до 10 на логарифмической шкале находятся от 0 до 1, кларки в десятки процентов будут находиться между горизонтальными линиями от 1 до 2. Малые кларки, измеряемые десятками долями процента, располагаются от 0 до —1, измеряемые сотыми долями процента, — от —1 до —2 и т. д.

Четные элементы светлые кружки, нечетные — темные. Более высокое положение светлых кружков иллюстрирует пра-

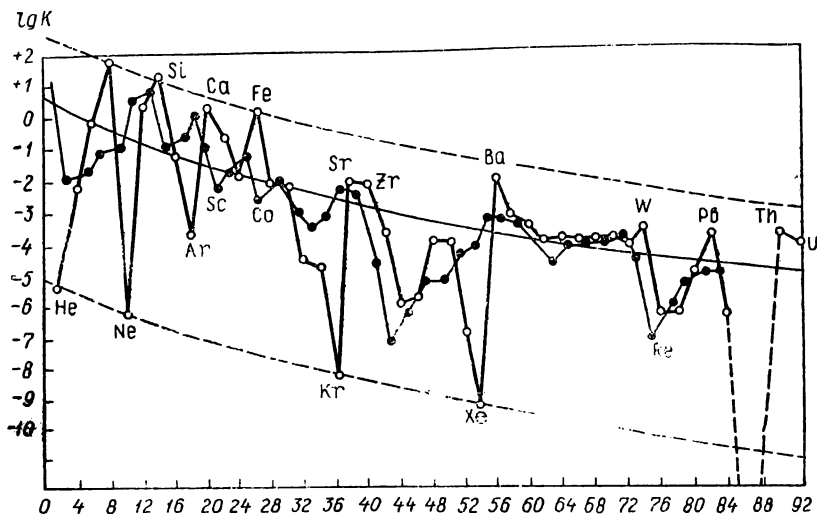


Рис. 6. Логарифмы атомных кларков химических элементов земной коры убывают с увеличением порядкового номера элементов, т. е. по мере усложнения строения атомного ядра (по А. Е. Ферсману).

вило Оддо — Гаркинса. Из этого правила есть исключения, которые хорошо видны на графике и причины которых мы рассмотрим.

Несмотря на то что значения кларков многих элементов были в последующем уточнены, на графике А. Е. Ферсмана очень хорошо видна общая закономерность — уменьшение значения кларков с усложнением строения ядер. Срединная линия и ограничивающие сверху и снизу пунктирные линии понижаются с увеличением порядковых номеров. Здесь также имеются отклонения. Первые семь элементов обладают более низкими кларками, чем можно было бы ожидать по общему ходу кривой. Содержание железа (№ 26) резко превышает содержание элементов с меньшими порядковыми номерами: ванадия (№ 23), хрома (№ 24), марганца (№ 25). Некоторые отклонения от срединной линии так устойчиво выдерживаются, что, по-видимому, отражают какие-то процессы перераспределения атомов. Например, наименьшее значение имеют кларки благородных газов. Их отрицательные пики подчеркнуты нижней пунктирной линией. Но среди этих элементов почему-то выделяется аргон (№ 18), содержание которого значительно больше, чем его соседей по VIII группе таблицы Д. И. Менделеева — неона и криптона.

Объяснить, чем обусловлены общие закономерности кларков и отклонения от них, невозможно на основании данных только об одной земной коре. Для этого необходимо привлечь сведения о распределении химических элементов в солнечной системе и всей вселенной. По этому поводу А. Е. Ферсман еще в 30-х годах писал:

2\*

«Значение кларков вышло за пределы частной геохимической задачи — оно играет огромную роль в понимании геохимии космоса...»<sup>1</sup>.

Вещества Солнца и звезд пока недоступны для непосредственного химического анализа. Тем не менее о составе наружных оболочек звезд мы знаем значительно больше, чем о внутренних частях нашей планеты. Более ста лет назад немецкие ученые Г. Кирхгоф и Р. Бунзен открыли метод спектрального анализа. Это позволило приступить к исследованию состава небесных тел. Вскоре были сделаны интересные открытия. Французский астроном О. Жансен в 1868 г. при изучении спектра солнечной атмосферы обнаружил химический элемент, неизвестный на Земле. Этот элемент был назван в честь Солнца гелием (по-греч. «Солнце» — *Гелиос*). На Земле этот элемент был обнаружен почти тридцать лет спустя.

Изучение спектров звезд, начатое в прошлом веке, позволило ученым установить распространение химических элементов в космосе. Оказалось, что вселенная состоит в основном из водорода (75%) и гелия (24%). Все остальные химические элементы в сумме составляют около 1%. Сюда относятся все элементы, известные на Земле, и даже такие, которые получены искусственно. Распространение химических элементов в галактике показано на рисунке 7, который построен так же, как график А. Е. Ферсмана.

Итак, основную массу космического вещества образуют два химических элемента, атомы которых имеют простое строение: водород и гелий.



Рис. 7. Распространение химических элементов в галактике уменьшается с увеличением порядкового номера элемента (по А. Полянскому). Элементы с четным номером (1) распространены больше, чем элементы с нечетным номером (2).

После них наиболее распространены углерод, азот, кислород, неон, натрий, магний, алюминий, кремний и железо, т. е. элементы, порядковый номер которых по таблице Д. И. Менделеева не превышает 27. Элементы с четными порядковыми номерами более распространены, чем с нечетными. Это связано с тем, что ядра, состоящие из четного числа протонов и четного числа нейтронов, обладают высокой устойчивостью.

Изучение состава доступной нашим наблюдениям части вселенной (галактики) позволяет сделать вывод, что главные закономерности изменения кларков химических элементов связаны со строением ядер и с процессами их образования.

Наиболее распространенной термоядерной реакцией является превращение водорода в гелий. Преобразование ядер водорода в ядра гелия сопровождается выделением огромной энергии. По мнению американского ученого О. Струве, весь свет, который исходит от звезд, возникает в результате этого процесса.

Литий, бериллий и бор образуются иначе — в магнитных полях огромной интенсивности под воздействием быстро движущихся электронов. Такие условия предполагаются в «звездных пятнах» или при образовании сверхновых звезд. Эти элементы очень неустойчивы под воздействием ядер водорода. Поэтому при термоядерных реакциях они «сгорают», превращаясь в гелий. В результате этого значения кларков лития, бериллия и бора малы не только для земной коры, но и для всей нашей галактики. Процесс термоядерного разрушения этих элементов может быть использован для определения относительной молодости звезд. Например, по содержанию лития, по степени его «выгорания» ученые судят о возрасте звезды.

Синтез ядер не останавливается на образовании гелия. Этот элемент может «сгорать» с образованием ядер углерода, кислорода, неона, которые в результате захвата ядер гелия преобразуются в ядра магния, кремния, серы, аргона и кальция. Эти реакции происходят только в наиболее массивных звездах. Образование более тяжелых ядер, содержащих большое число нуклонов, может происходить при последовательном захвате нейтронов.

Особую группу составляют самые тяжелые и наиболее сложно устроенные ядра. Начиная с полония (№ 84), элементы радиоактивны. Их ядра непрерывно разрушаются, превращаясь в стабильные. Самопроизвольный радиоактивный распад можно рассматривать как неустойчивость ядер в данных условиях. Самые неустойчивые ядра давно разрушились и в земной коре отсутствуют.

Таким образом, синтез ядер происходит как за счет усложнения более просто устроенных ядер атомов легких химических элементов, так и в результате распада тяжелых ядер. Расчеты показали, что энергетически выгодно образование не легких и не тяжелых ядер, а отвечающих средним порядковым номерам таблицы Д. И. Менделеева. С этим связывают высокий кларк железа (№ 26).

Происходит ли сейчас образование атомов всех химических элементов, вернее, их ядер? На этот вопрос пока нет однозначного ответа. Одни ученые считают, что ядра возникли в особых условиях колоссального сгущения вещества при чрезвычайно сильном возрастании давления и температуры. По их мнению, произошла космическая катастрофа невероятной мощности, а химические элементы представляют собой «золу космического ядерного пожара». Другие ученые думают, что синтез ядер атомов химических элементов осуществлялся неоднократно в результате резкого возрастания интенсивности ядерных процессов, например при вспышках (взрывах) сверхновых звезд.

Таковы современные представления о распространении химических элементов в доступной нашим наблюдениям части вселенной. Имеющиеся данные подтверждают вывод о том, что распространение атомов в природе определяется строением их ядер. Но это справедливо лишь для очень крупных космических систем, таких, как галактика, солнечная система. В более мелких природных телах, например в отдельных оболочках нашей планеты, могут быть отклонения.

Вернемся к земной коре. Закономерности распространения химических элементов во всей галактике в значительной мере сохранены и унаследованы земной корой. Но в процессе ее образования произошла существенная пересортировка атомов, что нашло выражение в особых и неповторимых значениях кларков каменной оболочки нашей планеты.

Как ни велика роль строения атомного ядра, не только этим обуславливается история атомов. Там, где становятся возможными химические реакции, поведение атомов будет зависеть от их химических свойств, т. е. от наружных электронных оболочек.

Главная геохимическая особенность земной коры — необычайно высокий кларк кислорода. Ничего подобного не обнаружено ни на Солнце, ни на других звездах. Объяснение этого замечательного явления связано не со строением ядра кислорода, а со способностью этого элемента образовывать очень прочные связи с кремнием, алюминием и некоторыми другими элементами. В свою очередь кремний и алюминий накапливаются в земной коре благодаря их способности образовывать легкоплавкие соединения со щелочами. В итоге была выплавлена и закреплена на поверхности нашей планеты уникальная твердая кремнекислородная оболочка.

Мы уже говорили о низких кларках благородных газов. Это явление объясняется их неспособностью связываться в химические соединения и закрепляться на планете. Поэтому происходит их диссипация — рассеивание в космос из атмосферы Земли. Но содержание одного из благородных газов — аргона систематически пополняется за счет самопроизвольно протекающей реакции превращения радиоактивного изотопа калия ( $^{40}\text{K}$ ). При этом около 12% этого изотопа превращается в аргон, а около 88% — в кальций.

В результате содержание аргона примерно в 100 раз больше, чем это можно ожидать по аналогии с другими благородными газами.

Изучение кларков земной коры позволяет понять многие загадочные явления. В качестве примера рассмотрим минералогический состав земной коры. Хотя мы все время говорим о химических элементах, но следует твердо помнить, что земная кора сложена не разобщенными атомами, а их определенными химическими соединениями.

Минералы — природные химические соединения. Несколько тысячелетий люди изучают минералы, и не из любопытства, а для удовлетворения насущных потребностей. Известно около 3000 минералов, широко распространены 400—500. Почему так мало? Небольшое число природных химических соединений вызывает удивление. Уже сейчас человек может синтезировать значительно больше искусственных соединений, и число их все возрастает. Но между лабораторией и природой есть большое различие. В лаборатории мы можем создавать любые соединения, создавая нужные соотношения и концентрации химических элементов. В природе соотношения элементов строго лимитированы их кларками. Чем больше содержится химического элемента в земной коре, тем больше может быть минералов, в состав которых он входит. Для образования многих соединений, которые мы синтезируем, в земной коре просто не хватает химических элементов.

Если не учитывать кислорода, который входит в состав 1364 минеральных видов, то наибольшее число минералов образует кремний. Известно 432 природных химических соединения этого элемента. Активными минералообразователями также являются остальные шесть элементов: Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, составляющие вместе с кислородом и кремнием более 99% массы земной коры.

Конечно, на образование природных химических соединений оказывают большое влияние и многие другие факторы, в первую очередь химические свойства элементов. Так, например, атомы элементов VIII группы таблицы Д. И. Менделеева не образуют соединений в силу строения наружных электронных оболочек. Разная способность химических элементов к образованию минералов в земной коре показана на графике (рис. 8). На нем по горизонтальной оси расположены элементы по возрастанию порядкового номера, а по вертикальной оси в логарифмическом масштабе указано число минералов, в состав которых входит данный элемент.

Верхняя горизонтальная пунктирная линия выделяет группу химических элементов, образующих большое число минералов в земной коре — от 100 и более. Большая часть этих элементов имеет высокое значение кларков (кремний, алюминий и др.), но есть элементы с небольшим и очень низким значением. Примером последних является свинец. Он содержится в земной коре в количестве всего около  $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ , а свинцовых минералов значительно больше, чем минералов калия, значение кларков которого в тысячу раз превышает значение для свинца.

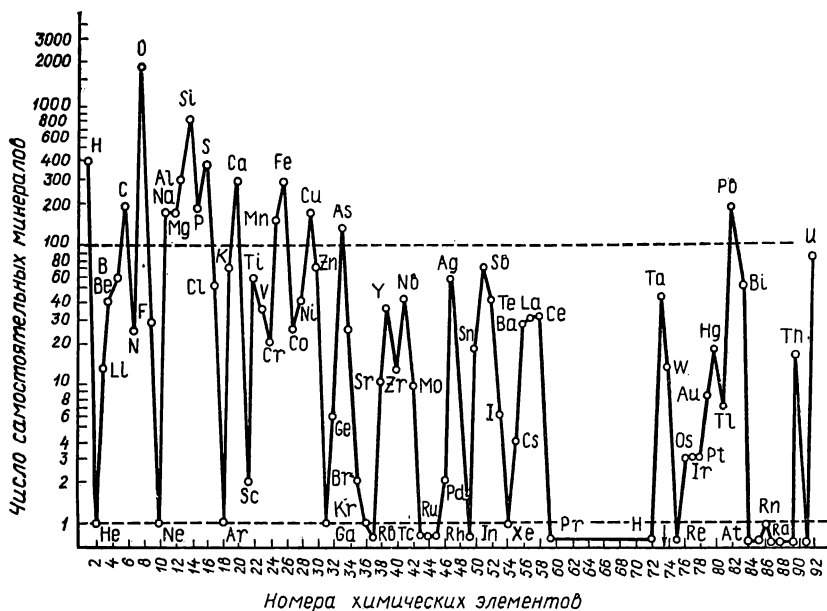


Рис. 8. Способность химических элементов к образованию минералов.

Влияние кларков на образование природных химических соединений не следует понимать упрощенно. Содержание элемента в каждой точке земной коры не должно полностью совпадать с кларком, а более или менее отличаться. Кларк — это средняя величина.

Одни элементы распределены в земной коре более или менее равномерно, другие способны накапливаться на отдельных участках. Если низокларковый элемент достаточно сильно концентрируется на небольшом участке, то здесь возможно образование его химических соединений. Поэтому минералов группы сульфидов тяжелых металлов ( $ZnS$ ,  $PbS$ ,  $FeS_2$  и др.), составляющих ничтожную часть земной коры — 0,2% по массе, столько же, сколько и минералов группы оксидов, суммарная масса которых в земной коре в 100 раз больше.

### ПОСТОЯНСТВО И ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ АТОМОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Итак, кристаллическое вещество в земной коре в любой точке состоит из ограниченного числа минералов, которые в свою очередь состоят из немногочисленных химических элементов. Вспомним гранит. 99% его массы составляют все те же восемь химических элементов: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg. Эти элементы образуют минералы, слагающие гранит: кварц, полевые шпаты, слюды и роговую обманку.



Казалось бы, о составе гранита больше нечего говорить. Но если при помощи специальных высокочувствительных приборов провести точный анализ, то обнаружится, что в граните, кроме восьми главных элементов, присутствуют титан, фосфор, марганец, сера, фтор, хлор, барий, стронций, литий, хром, рубидий, ванадий, цирконий, никель, медь, цинк и многие другие элементы. И все они в сумме составляют меньше 1%! В каком же состоянии находятся эти элементы? Некоторые из них образуют самостоятельные минералы. Правда, последние присутствуют в столь незначительном количестве и имеют такие ничтожные размеры, что не оказывают никакого влияния ни на состав, ни на внешний вид гранита. Их так и называют — акцессорные минералы или минералы-примеси (лат. «акцессориус» — *дополнительный, приходящий*). В гранитах среди минералов-примесей часто встречаются циркон  $ZrSiO_4$ , рутил  $TiO_2$ , апатит  $Ca_5[PO_4]_3F$ .

Значительная часть малораспространенных элементов входит в кристаллохимические структуры породообразующих минералов в виде изоморфной примеси. В таком состоянии в полевых шпатах присутствует примесь бария и стронция, в слюдах — лития.

Однако при анализах породообразующих минералов обнаруживаются малораспространенные элементы, которые по законам изоморфизма не могут быть в этих минералах. Не могут, но присутствуют! Обратимся к таблице 6, в которой приведены результаты определения тяжелых металлов — свинца и цинка в минералах, слагающих гранит.

Таблица 6

Содержание свинца и цинка в минералах, слагающих гранит  
(по А. И. Тугаринову, 1973)

Минералы	Содержание, в 0,0001%	
	свинец	цинк
Полевые шпаты	83,0	12,1
Слюда (биотит)	2,3	42,9
Роговая обманка	0,5	11,5
Кварц	3,0	5,0

Если присутствие свинца в полевых шпатах еще можно объяснить изоморфным вхождением его ионов вместо ионов кальция, то для других металлов такое объяснение дать трудно. И совершенно невозможно говорить об изоморфном вхождении свинца и цинка в кристаллохимическую структуру кварца, где теоретически должны присутствовать только ионы кислорода и кремния. На основании многочисленных анализов ученые сделали вывод, что, помимо атомов и ионов, организованных в кристаллохимические структуры, в природных кристаллах имеются атомы, присутствующие в форме неупорядоченной примеси. Это впервые было установлено в начале

XX в. В. И. Вернадским, который обнаружил и доказал особое, до тех пор неизвестное состояние атомов. Он назвал его состоянием рассеяния.

Мы привыкли к тому, что атомы и молекулы активно рассеиваются в газообразном состоянии. Но оказывается, что процесс рассеяния вещества пронизывает все пространство. По этому поводу В. И. Вернадский образно говорил, что в каждой капле или пылинке отражается общий состав космоса. Многим ученым высказывания В. И. Вернадского казались странными, и они отнеслись к ним критически. Эти идеи были оценены должным образом много позже в связи с совершенствованием аналитической техники и накоплением обширной информации о содержании элементов в рассеянном состоянии.

Разное состояние атомов в твердом веществе земной коры В. И. Вернадский назвал *формами нахождения* элементов. В наше время представление об этих формах успешно используется геохимиками для решения практических задач при поисках месторождений полезных ископаемых.

Как нам уже известно, при достаточно большой концентрации атомы образуют кристаллохимические структуры со строго упорядоченным расположением. При очень низкой концентрации химического элемента его атомы не могут образовывать самостоятельные соединения. Если величина радиусов этих атомов соответствует имеющимся кристаллохимическим структурам, то атомы могут в них войти по законам изоморфизма. Если же такого соответствия нет, атомы остаются в твердом кристаллическом веществе в неупорядоченном рассеянном состоянии. Кристаллическое и рассеянное состояния являются двумя важнейшими формами нахождения атомов в земной коре. Преобладание той или другой формы зависит от значения кларка элемента.

Восемь химических элементов, содержащихся в земной коре в количестве более 1%, называются главными. Атомов этих элементов так много, что их большая часть находится в упорядоченном состоянии в кристаллическом веществе. К ним можно добавить второстепенные элементы, содержащиеся в количестве десятых долей процента. Все другие химические элементы, каждый из которых присутствует в земной коре в количестве меньше 0,1%, следует называть малораспространенными. Они ведут себя неодинаково. Одни из них способны концентрироваться в отдельных местах и образуют многочисленные самостоятельные минералы. Другие более или менее равномерно рассеяны в земной коре, редко или даже совсем не образуют минералов. Поэтому советский геохимик А. А. Беус предлагает подразделять малораспространенные химические элементы на минералогенные, т. е. образующие минералы, и рассеянные, их не образующие.

Строго говоря, атомы всех химических элементов имеются в рассеянном состоянии. Однако есть такие, которые совершенно не встречаются в виде самостоятельных соединений и полностью на-

ходятся в виде изоморфной примеси или в рассеянном состоянии. К ним относятся рубидий, большая часть редкоземельных элементов, гафний, индий, рений, все благородные газы, все радиоактивные элементы, кроме урана и тория.

В настоящее время под рассеянными элементами подразумевают малораспространенные элементы, находящиеся в неминералогической форме, т. е. входящие в состав минералов в виде такой незначительной примеси, что не могут быть отражены в химической формуле. Согласно подсчетам В. И. Вернадского, в 1 см<sup>3</sup> твердого вещества земной коры присутствует такое число атомов в рассеянном состоянии: лития — 10<sup>19</sup>, брома — 10<sup>18</sup>, иттрия — 10<sup>17</sup>, галлия — 10<sup>13</sup> и т. д.

Концентрация — процесс прямо противоположный рассеянию. Способность концентрироваться в земной коре — исключительно важное свойство элементов.

В. И. Ленин называл железо одним из фундаментов цивилизации. Но тяжелая индустрия, вырабатывающая сталь и железо, базируется на железных рудах. Алюминий для самолетов и тысячекилометровых линий электропередач тоже извлекают из руд. На радиоактивных рудах основана атомная энергетика. А что такое руда? Это природная концентрация химического элемента, которую экономически выгодно и технически возможно разрабатывать. На протяжении истории человеческого общества его технические возможности растут. То, что было трудно и невыгодно в прошлом веке, вполне доступно сейчас. Так, например, в конце XIX в. разрабатывались только такие медные руды, которые содержали металла не менее 4—5%, в начале XX в. требования понизились до 2%. В наше время разрабатываются крупные месторождения с содержанием меди всего 0,5—0,7%. Но в любом случае месторождение — это очень большая концентрация металла по сравнению с его кларком в земной коре.

Для большей части металлов концентрация в рудах составляет сотни и тысячи раз. Конечно, металлы, содержащиеся в земной коре в количестве нескольких процентов, не могут давать такую высокую концентрацию. В железных рудах концентрация металла по сравнению с кларком редко достигает превышения более чем в 15 раз. Зато концентрация металлов с очень низким кларком (например, ртуть) в рудах выше в десятки тысяч раз. Степень концентрации в рудах некоторых распространенных металлов (по А. А. Беусу) следующая:

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

Каких же атомов малораспространенных химических элементов больше: находящихся в упорядоченном (кристаллическом) или в рассеянном состоянии? Иными словами, где больше металла: в рудах или в «пустых» горных породах? На первый взгляд кажется, что основная масса металла собрана в местах их концентрации, в месторождениях руд. Да и как может быть иначе, если в месторождениях сконцентрированы громадные количества металлов: запасы меди во всем мире оцениваются почти в 300 млн. т, свинца — около 100 млн. т, цинка — более 150 млн. т и т. д.

Но геохимия — это точная наука, которая наши впечатления проверяет числом и мерой. Мы знаем главную константу геохимии — кларки химических элементов в земной коре и можем рассчитать количество металлов, находящихся в состоянии рассеяния. Такие расчеты не для всей земной коры, а лишь для ее верхней толщи в 1 км произвел советский геохимик Н. И. Сафронов. Он обнаружил, что в месторождениях меди, цинка, вольфрама сконцентрированы сотые доли процента общего содержания этих металлов, в месторождениях свинца, золота, ртути — несколько больше, но тоже незначительная часть, а в месторождениях никеля, молибдена и олова — тысячные доли процента. Отсюда вывод: основная масса металлов в земной коре находится в состоянии рассеяния. В каждом кубическом километре гранита в среднем содержится 142 000 т цинка, 54 000 т свинца, такое же количество меди, 7000 т олова и т. д.

В результате рассеяния и концентрации химические элементы распределены в земной коре неравномерно. Мы уже говорили о том, что при образовании горных пород из магмы происходит сортировка главных элементов, а также тех, которые могут войти в кристаллическое вещество в виде изоморфных примесей. Этот процесс отражается и на элементах, находящихся в состоянии рассеяния. В базальтах содержится никеля в 20 раз, а меди в 10 раз больше, чем в гранитах. Зато в гранитах в 2—3 раза больше олова и свинца, а урана в 7 раз больше, чем в базальтах. Поэтому оловянные и свинцовые руды связаны с гранитными массивами, а руды меди — с породами основного (базальтового) состава. Как мы теперь знаем, далеко не все атомы металлов обособляются при кристаллизации силикатной магмы. Большая их часть остается в минералах в рассеянном состоянии. В результате этого в минералах гранитов будет больше рассеянных атомов олова и свинца, а в минералах базальтов — никеля и меди. Следовательно, в областях расположения гранитных массивов и там, где поверхность покрыта застывшими излияниями базальтов, содержание рассеянных элементов на поверхности земной коры будет неодинаково. Многочисленные геохимические исследования показали, что магматические горные породы одного состава содержат неодинаковое количество рассеянных элементов. На Кольском полуострове обнаружено, что в горных породах, содержащих медно-никелевые руды, рассеянных никеля и меди вдвое больше, чем в таких же породах, где нет

этих руд. Точно так же в гранитах, с которыми связаны месторождения руд олова, свинца, молибдена, содержится этих металлов в рассеянной форме больше, чем в «безрудных» гранитах.

Приведенные примеры показывают, что рассеянные химические элементы распределены в земной коре очень неравномерно. Поэтому наряду с определением среднего содержания элементов, их распространенности в земной коре в целом необходимо как-то учитывать способность элементов концентрироваться или рассеиваться в отдельных местах. Чтобы количественно оценить неоднородность распределения химических элементов в земной коре, В. И. Вернадский ввел особую геохимическую величину — кларк концентрации ( $K_k$ ). Эта величина показывает степень отклонения содержания химического элемента от его кларка:

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

где  $A$  — содержание химического элемента в горной породе, руде и пр.,  $K$  — кларк элемента в земной коре. Если кларк концентрации больше 1, то это указывает на повышенное содержание элемента, если кларк концентрации меньше 1, это значит, что в данном месте содержание элемента ниже его среднего значения для земной коры в целом.

В итоге многочисленных исследований геохимиков и геологов установлено, что существуют территории, различающиеся уровнем содержания металлов и составом руд. Такие территории называют геохимическими провинциями. Так, например, для кристаллических горных пород Уральской геохимической провинции характерно повышенное содержание меди, хрома, никеля, кобальта, титана и некоторых других элементов. Не случайно в этой провинции находятся известные магматогенные месторождения хромитов, титаномагнетитов, медноколчеданные гидротермальные месторождения.

В пределах провинций имеются разные типы горных пород, которые также различаются содержанием рассеянных элементов. Это так называемый геохимический фон.

В тех местах, где имеются рудные концентрации, между рудами и вмещающими горными породами образуются постепенные переходы от высокого содержания к среднему уровню, типичному для данной породы в каждой конкретной провинции. Глубинные руды находятся как бы в чехле постепенного убывания концентрации металлов. Такое образование называется эндогенным (по-греч. «эндос» — *глубина*) или первичным ореолом рассеяния. Первичные ореолы имеют большие размеры, чем скопления руды, поэтому их легче обнаружить, чем руду. В настоящее время разработаны геохимические методы и приемы, позволяющие по эндогенным ореолам рассеяния находить скопления ценного минерального сырья.

## КОРА ВЫВЕТРИВАНИЯ

Кора выветривания — верхняя оболочка литосферы, в которой «земля», вода, воздух и жизнь приходят в тесное соприкосновение и материя в своем вечном движении дает, быть может, наибольшее разнообразие форм.

Б. Б. Польшов

### ГЛУБИННЫЕ КРИСТАЛЛЫ И ГЛИНА

Гранит считается символом прочности. Когда хотят подчеркнуть большую устойчивость, то говорят: «нерушимый как гранит». Между тем гранит не такой уж нерушимый.

Один из основных законов природы — стремление к равновесию между строением вещества и окружающей его средой. Прочные системы из атомов, возникшие в определенных условиях, с их изменением становятся неустойчивыми. Атомы должны перегруппироваться, образовать другие соединения, которые будут находиться в равновесии с новыми условиями.

Гранит сложен минералами, возникшими при высоких температурах и давлении. На поверхности суши иные условия: давление равно всего одной атмосфере, а температура небольшая и к тому же все время меняется. Поэтому в граните, поднятом из недр на поверхность, начинаются процессы перегруппировки атомов. На месте гранитных массивов с течением времени возникают совершенно непохожие на них мощные скопления белых глин — знаменитых каолинов, из которых изготавливают фарфор.

Процессы преобразования минералов и горных пород на поверхности не менее сложны, чем те, которые протекают в глубоких недрах земной коры. Правда, они не сопровождаются такими грозными и впечатляющими явлениями, как извержения вулканов, землетрясения и т. д., что привлекает наше внимание в первую очередь. Может быть, поэтому нам значительно лучше известно, как образуются минералы при кристаллизации магмы, чем процессы их разрушения на поверхности. Для этих процессов даже еще нет термина, который удовлетворял бы всех ученых.

Хотя изменение горных пород на поверхности обычно называют выветриванием, ветер не имеет к этому совершенно никакого отношения. Термин «выветривание» на русском языке стал употреблять-

ся в результате неудачного перевода с немецкого. Поэтому А. Е. Ферсман в 1922 г. в своей книге «Геохимия России» предложил другое название — «гипергенез». Оно основано на древнегреческих корнях «гипер» (сверх) и «генез» (рождение). В настоящее время под выветриванием, или гипергенезом, понимают сумму процессов преобразования твердого вещества земной коры на поверхности суши под влиянием географических условий. Сущность этих процессов заключается в перегруппировке атомов и образовании новых устойчивых соединений.

Все магматические минералы, попадая в зону выветривания, оказываются в неравновесном состоянии. Можно говорить лишь о степени устойчивости. Изучая продукты выветривания, ученые заметили, что гипергенное преобразование разных минералов происходит неодинаково. Есть очень устойчивые минералы, которые сохраняются сотни миллионов лет, хотя все другие, содержащиеся с ними в одной горной породе, подверглись глубокому изменению. В то же время имеются очень неустойчивые минералы.

Устойчивость главных минералов, слагающих земную кору, определенным образом связана с их кристаллохимической структурой. Наименее устойчивы силикаты, структуру которых образуют изолированные кремнекислородные тетраэдры, соединенные катионами железа и магния. Более устойчивы силикаты с **одинарными** цепочками кремнекислородных тетраэдров (пироксены), **затем** — с **двойными** цепочками (роговые обманки), далее силикаты с **листовыми** структурами (слюды). Железо-магниевого слюды (биотиты) менее устойчивы, чем алюминиевые (мусковиты). Полевые шпаты, обладающие каркасной структурой, имеют неодинаковую устойчивость, зависящую от состава катиона с крупным радиусом. Устойчивость плагиоклазов постепенно возрастает от чисто кальциевого представителя к натриевому. Наиболее устойчив кварц, структура которого полностью состоит из кремнекислородных тетраэдров.

Зависимость устойчивости силикатов от их структуры совершенно очевидна. Причину этого некоторые ученые пытались объяснить, исходя из энергетических представлений. Любая кристаллохимическая структура характеризуется определенным количеством энергии, которое складывается из значений, внесенных каждым ионом. Эти значения А. Е. Ферсман назвал энергетическими константами (сокращенно ЭК). Можно сказать, что ЭК — это доля энергии, которую вносит ион, входя в структуру. Величину ЭК можно приближенно подсчитать по формуле

$$ЭК = \frac{Z^2}{2R},$$

где  $Z$  — заряд иона,  $R$  — его радиус. Величина ЭК выражена в условных единицах. Умножив ее на 1073,06, получим размерность в килоджоулях. Суммируя значения ЭК всех ионов, входящих в данную структуру, мы получаем представление о ее энергии.

Американский ученый С. Голдич обратил внимание на то, что устойчивость породообразующих минералов возрастает в последовательности их кристаллизации (с. 25). Это объясняется следующим: чем более резко выражено различие между условиями образования и выветривания, тем в большем неравновесии находится минерал. Высокотемпературные, кристаллизующиеся первыми силикаты и разрушаются в первую очередь.

Одним из наиболее характерных проявлений преобразования вещества на поверхности суши является его прогрессирующее измельчение. Минералы, слагающие кристаллические горные породы, заметно отличаются изменением объема при нагревании и охлаждении. При нагревании до одной и той же температуры объем полевых шпатов увеличивается в два раза больше, чем у кварца. В результате суточного колебания температур в минералах и породах довольно быстро образуются трещины. Расклинивающее действие пленок воды в тонких трещинах и давление льда в более крупных способствует механическому раздроблению. Горные породы теряют свою монолитность, пронизываются густой сетью трещин, превращаются в россыпи щебня.

Чем сильнее раздроблено, диспергировано вещество, тем больше его удельная поверхность, т. е. поверхность, приходящаяся на единицу объема. Для кубика из гранита с ребром 1 см поверхность равна 6 см<sup>2</sup>. Если его разделить на 8 частей, как показано на цветном рисунке IV, то поверхность составит уже 12 см<sup>2</sup>. Разделив куб на кубики с ребром 1 мм, получим суммарную поверхность, равную 60 см<sup>2</sup>, хотя объем исходного вещества остался без изменений — 1 см<sup>3</sup>. Дальнейшее измельчение вызовет еще большее возрастание величины удельной поверхности (цвет. рис. IV). С возрастанием поверхности усиливается преобразование глубинного кристаллического вещества.

В зоне гипергенеза преобладают те же главные химические элементы земной коры — кислород, кремний, алюминий, железо. Однако они образуют не крупные твердые кристаллы, а невзрачные и бесформенные глинистые массы. Что же такое глина? Это вопрос не праздный. Глины составляют больше половины массы минерального вещества, покрывающего поверхность Земли. Они играют ответственную роль в почвообразовании и питании растений, имеют важное значение для строительства и многих отраслей промышленности.

Еще совсем недавно предполагали, что при выветривании кристаллические минералы разрушаются на составные ионы, которые переходят в раствор и вскоре выпадают в виде аморфных сгустков, состоящих из смеси оксидов кремния, алюминия и железа. Некоторые ученые даже противопоставляли кристаллическому состоянию, характерному для глубинных частей земной коры, аморфное состояние вещества на поверхности Земли. Только в результате тщательных рентгеноструктурных анализов в середине XX в. было доказано, что глины — не аморфное вещество, а очень мелкие



частицы, имеющие кристаллическое строение. Глины — это силикаты, образующиеся в зоне гипергенеза. Кристаллохимическая структура глинистых минералов находится в равновесии с условиями, господствующими в этой зоне. Поэтому на поверхности суши глины более устойчивы, чем «несокрушимый» гранит.

Основными элементами кристаллохимической структуры глинистых минералов являются листы кремнекислородных тетраэдров, которые прочно связаны с ионами алюминия и гидроксид-ионами в виде двух- или трехслойных пакетов. Наличие листов кремнекислородных тетраэдров характерно и для глинистых минералов, и для слюд, но строение пакетов и тип межпакетной связи у них резко различаются.

В структуре каолинита чередуются плоские двухслойные пакеты (цвет. рис. VII, *слева*). Верхний слой состоит из кремнекислородных тетраэдров, нижний — из сочетания ионов алюминия и гидроксид-ионов. Каждый ион алюминия находится в связи с четырьмя гидроксид-ионами и двумя ионами кислорода. Формула каолинита  $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ . Как видно на рисунке VII (*слева*), пакеты не соединены между собой ионной связью.

В другом распространенном глинистом минерале — монтмориллоните (рис. VII, *справа*) плоские пакеты трехслойны. Верхний и нижний слои представлены листами кремнекислородных тетраэдров, между которыми располагаются ионы алюминия (и магния) и гидроксид-ионы. Формула минерала  $(Al_2, Mg_3)(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ . Особенностью структуры монтмориллонита является очень слабая связь между пакетами. В межпакетное пространство могут входить молекулы воды и раздвигать пакеты. С этим связано сильное набухание монтмориллонитовых глин.

Кристаллохимическое строение гипергенных и глубинных силикатов принципиально различается. В структурах глубинных силикатов по всем трем измерениям объема развиты электростатические (ионные, ионно-ковалентные) связи. В глинистых минералах электростатические силы имеются только в пределах плоского пакета, а связь между пакетами осуществляется межмолекулярными силами. Как удачно отметил советский ученый Е. Г. Куковский, слой имеет признаки как ионных, так и молекулярных кристаллов и является переходным звеном между неорганическим и органическим миром.

Обратим внимание еще на одно важное обстоятельство. В глубинных силикатах алюминий ведет себя двойко. Ионы алюминия иногда находятся в шестерной координации, окруженные шестью ионами кислорода и гидроксид-ионами, как, например, в слюдах (с. 19). Однако значительно чаще алюминий располагается внутри группы из четырех ионов кислорода, образуя алюмокислородные октаэдры, как, например, в самых распространенных минералах, составляющих более 60% земной коры, — в полевых шпатах. На поверхности суши происходит огромная по своим масштабам перегруппировка атомов алюминия, которые уходят из алюмокислород-

ных тетраэдров и связываются с ионами кислорода и гидроксид-ионами в шестерной координации. Что означает эта перегруппировка, каков ее физический смысл?

Обратимся к расчетам. В окружении четырех ионов кислорода расстояние Al — O составляет около 0,17 нм. В окружении шести атомов кислорода и гидроксид-ионов это расстояние больше, около 0,19 нм. Можно ориентировочно подсчитать, для образования какой из этих связей требуется больше энергии.

Для того чтобы переместить ионы из исходного положения на большее расстояние, необходимо израсходовать определенную энергию. Следовательно, можно предполагать, что в процессе образования новых кристаллохимических структур с увеличением расстояния между ионами алюминия и кислорода затрачивается энергия, которой как бы «заряжаются» глинистые минералы.

Расчеты показывают, что энергия связи O — Al в окружении четырех ионов кислорода равна около 6750 кДж, в окружении шести ионов — 7510 кДж. Значит, структуры с алюминием в шестерной координации содержат энергии значительно больше, чем структуры, основанные на четверной координации этого элемента. Исходя из этого, советские ученые академик Н. В. Белов и В. И. Лебедев разработали гипотезу о глинистых минералах как геохимических аккумуляторов солнечной энергии.

Действительно, источник энергии, необходимый для преобразования кристаллического вещества земной коры на поверхности суши, — солнечная радиация. Как мы уже знаем, в структуре глинистых минералов слои кремнекислородных тетраэдров чередуются с алюмо-гидроксильными слоями, где алюминий находится в шестерной координации. Содержание алюминия в этом состоянии в глинистых минералах очень большое, например в каолините его почти 40%. В равных объемах в структуре глинистых минералов заключено значительно больше энергии, чем в глубинных силикатах. Если скопления глинистых минералов в результате геологических процессов оказываются в недрах Земли, то там начинается перекристаллизация, преобразование кристаллохимических структур применительно к условиям высоких температур и давлений. Процесс перегруппировки атомов идет в обратном направлении, и возникают глубинные минералы, в структуре которых алюминий образует связи с четырьмя ионами кислорода. При этом освобождается огромное количество энергии.

Возможно, что с помощью глинистых минералов обеспечиваются энергией многие мощные геохимические процессы в недрах Земли.

Итак, невзрачные, повсеместно распространенные глины предстают перед нами в неожиданном качестве — в роли геохимических аккумуляторов лучистой энергии Солнца.

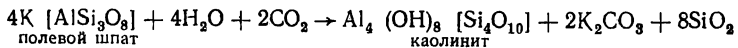
В главе 1 мы рассмотрели превращение глубинного силикатного расплава-раствора в твердое кристаллическое вещество земной коры. Атомы, слагающие это вещество, организованы в трехмерные кристаллические структуры, основанные на ионно-ковалентной связи. На поверхности суши совершается другой планетарный процесс превращения — преобразование трехмерных кристаллических силикатов в почти двухмерные плоские структуры.

Восемь главных химических элементов образуют глубинное кристаллическое вещество земной коры. Как складывается судьба этих элементов в процессе выветривания? Здесь еще очень много неясного, но совершенно очевидна общая геохимическая направленность этого процесса. Она заключается в извлечении катионов с большим радиусом из структур глубинных силикатов, в полной перестройке этих структур с образованием нового типа связи.

Так как выветривание минералов сводится к химическим превращениям, то с начала прошлого века их пытались объяснить законами неорганической химии. Согласно этим законам химическое превращение происходит по схеме:

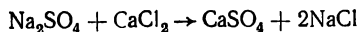
Твердое тело → растворение → реакция в растворе с образованием нерастворимого соединения → осадок нового твердого тела.

Например, выветривание полевых шпатов объясняли следующим образом. Под воздействием воды и оксида углерода (IV) исходный минерал растворяется, одни элементы входят в состав нерастворимого осадка, другие в растворенном состоянии уносятся водой. Предполагали, что преобразование силикатов на поверхности Земли исчерпывающе полно можно описать уравнением



В действительности все значительно сложнее. Необычность реакции выветривания силикатов сразу обращает на себя внимание тем, что новый минерал не просто выпадает в осадок, он замещает исходный, глубинный силикат, полностью повторяя его форму. Если мы посмотрим на гранит, который миллионы лет подвергался выветриванию, то есть чему удивиться. Строение породы сохранилось до мельчайших деталей. Видны очертания кристаллов полевого шпата, слюды и некоторых других бывших минералов. Да, бывших, потому что их давно нет; они преобразованы в мельчайшие чешуйки глины. Следовательно, реакции гипергенного преобразования идут при строгом сохранении объема и формы исходных минералов.

Проведем несложный опыт: опустим прозрачный кристалл мирабилита (кристаллогидрата сульфата натрия) в стакан с раствором хлорида кальция. Мирабилит легко растворяется в воде, поэтому сразу же начинается реакция обмена с выделением белого осадка сульфата кальция:



Осадок вовсе не принимает форму исходного кристалла мирабилита, а равномерно оседает на дно стакана (цвет. рис. X). При выветривании глубинных силикатов ничего похожего не происходит. Под микроскопом хорошо видно, как глинистые минералы так тщательно замещают исходный, что даже сохраняется положение мельчайших включений. Перед нами очередная геохимическая загадка. Необходимым условием этой реакции является вода, но она не растворяет исходный силикат. Ясно видно, что один минерал разрушается, а на его месте возникает новый, но оба минерала при этом находятся в твердом состоянии.

В сложном процессе преобразования силикатов важную роль играет водород. Строение атома этого элемента наиболее простое и характеризуется присутствием всего одного электрона. Водород — энергичный восстановитель. Его атом легко отдает свой электрон. Положительно заряженный ион водорода — протон несравнимо меньше ионов всех остальных химических элементов. Это позволяет ему внедряться в структуру глубинных силикатов и способствовать их преобразованию. Выдающийся ученый XX в. В. И. Вернадский, имя которого нам еще не раз придется вспомнить, писал в 20-х годах: «Если бы мы имели возможность изучить... химию Земли, значение водорода выявилось бы нам иначе, чем оно представляется в данный момент»<sup>1</sup>.

Интересная теория преобразования кристаллического вещества земной коры на поверхности суши разработана Е. Г. Куковским. По мнению этого ученого, при выветривании не происходит общего разрушения глубинных силикатов, а из их структур выносятся катионы с большим радиусом. Диффузия катионов начинается в результате того, что на границе контакта глубинного силиката и воды возникает перепад концентрации: в воде мало катионов, но есть протоны, а в минерале много катионов. Катионы уходят в воду и затем с ней выносятся. Потеря заряда при уходе катиона компенсируется внедряющимися в структуру протонами, которые связываются с ионами кислорода.

Кремнекислородные тетраэдры, лишившись катионов, соединяются в плоский лист, к которому присоединяются ионы алюминия и гидроксид-ионы. Так образуется двухслойный пакет. Он отчленяется от структуры разрушающегося силиката, а с освободившейся поверхности вновь выносятся катионы и образуется следующий отщепляющийся пакет. Слоистая структура глинистых минералов объясняется тем, что она «штампуются» только на поверхности, так как вынос катионов глубже поверхностного слоя энергетически невозможен. Поэтому, чем больше удельная поверхность, чем сильнее порода рассечена трещинами, по которым фильтруется вода, тем интенсивнее происходит удаление катионов.

<sup>1</sup> Вернадский В. И. Избранные сочинения. М., 1959, т. IV, кн. 1, с. 486.

Глинистые минералы состоят из кислорода, кремния, алюминия, т. е. из тех же элементов, которые составляют глубинные силикаты. Образование глин — это перегруппировка атомов применительно к условиям поверхности суши. Но при гипергенезе происходят еще более необычные реакции, когда одно твердое тело замещает другое, а химический состав их совершенно разный. Это называется метасоматическим замещением. С таким явлением мы встречались при знакомстве с гидротермальными процессами, но они осуществлялись при большом давлении и высокой температуре. А реакции выветривания протекают в обычных условиях земной поверхности. Как это объяснить?

В прошлом веке в Германии жил писатель Эрнст Теодор Амадей Гофман, прославившийся своими страшными и фантастическими сказками. В одной из них рассказывалось о том, как темные силы, охранявшие горные сокровища, превратили молодого рудокопа в статую из драгоценного металла. Основанием для этой сказки послужило совершенно реальное историческое событие. Человек, работавший в Фалунских рудниках, расположенных в Швеции, погиб, упав в глубокую подземную расщелину. Когда через несколько десятков лет он был обнаружен, оказалось, что его одежда и тело были замещены мелкими золотистыми кристаллами пирита (сульфида железа). Образовалась статуя из металлоидного минерала, сверкающего как золото.

Чтобы понять, как это происходит, надо изучить контакт исходного вещества и нового, которое его замещает. В оптический микроскоп невозможно разглядеть строение этой плоскости соприкосновения. На помощь приходит растровый электронный микроскоп. При увеличении в несколько тысяч раз можно рассмотреть границу раздела минералов, где происходят метасоматические реакции. Оказалось, что новообразованное вещество не вплотную примыкает к замещаемому минералу, а отделяется от него плоской щелью толщиной около  $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$  см. Эти узкие трещины-щели являются реакционными зонами. Если обычная химическая реакция протекает в трехмерном пространстве, то реакция метасоматического замещения при гипергенезе совершается почти в двухмерном, так как толщина щелей измеряется сотысячными долями сантиметра, а длина и ширина в десятки и сотни раз больше. В таких условиях сильно проявляется влияние поля поверхностной энергии. Строение этого поля замещаемого минерала играет роль своеобразной матрицы. Поэтому соединения, оседающие на одной стороне плоскости реакционной щели, воспроизводят, как гипсовый слепок, особенности строения замещаемого минерала, образующего противоположную плоскость щели. А так как фронт реакционной щели последовательно продвигается вперед в результате продолжающегося растворения поверхности замещаемого минерала, объем его постепенно заполняется новым веществом (цвет. рис. XI и XII). Этот процесс несколько напоминает гальванопластику, но при электролитическом осаждении металл лишь покрывает плен-

кой поверхность твердого тела — матрицы, а при гипергенном замещении новое вещество все время наращивает эту пленку, нарастающую вглубь, пока не заполнит весь объем.

Примеры действия процесса на поверхности Земли встречаются буквально на каждом шагу. Вспомним «окремненные» (т. е. замещенные оксидами кремния) стволы древних деревьев, разнообразные окаменелости древних животных. Именно так и образовалась сульфидная мумия погибшего рудокопа, которая послужила основанием для возникновения мифа о «рудном человеке».

Специально следует остановиться на роли воды в процессе глубокого преобразования вещества земной коры на поверхности суши. Вода — химическое соединение, замечательное во многих отношениях. Именно она обуславливает движение значительных масс химических элементов на поверхности Земли. Переход атомов из твердого кристаллического вещества в водный раствор и дальнейшее его перемещение является одним из основных видов миграции химических элементов в зоне выветривания.

Все природные воды без исключения являются растворами. Теория растворов глубоко разработана. Известны законы, по которым можно точно определить, когда химический элемент в виде иона будет находиться в растворе, а когда он образует нерастворимое соединение, выпадающее в осадок. Но эти законы не объясняют действие механизмов извлечения отдельных атомов и ионов из твердого вещества в раствор. Для этого нужно оценить роль воды на молекулярном уровне.

Как известно, вода — соединение водорода и кислорода. Для всех элементов главной подгруппы VI группы таблицы Д. И. Менделеева соединения с водородом отвечают формуле  $H_2R$ , где вместо  $R$  можно подставить кислород, серу, селен, теллур — любой элемент этой подгруппы. Среди этих соединений вода резко отличается своими свойствами. Если нанести температуры плавления всех соединений этой подгруппы на график, то можно увидеть, что точки плавления будут закономерно понижаться с уменьшением порядкового номера от  $H_2Te$  к  $H_2S$ . Согласно этой закономерности температура плавления  $H_2O$  должна быть около  $-100^\circ C$ , а мы знаем, что она на  $100^\circ C$  выше. Причина этого явления заключается в том, что вода имеет определенную структуру. На преодоление структурных связей и затрачивается дополнительная энергия.

Формула воды предельно проста и всем известна, но строение молекулы  $H_2O$  совсем не простое. Кислород двухвалентен. Для завершения наружного слоя ему не хватает двух электронов. Два атома водорода вносят в «общее пользование» по одному электрону. Связь, основанная на совместном использовании электронов, — ковалентная связь — широко распространена в природе. Но особенность строения молекулы воды заключается в том, что электронные облака атомов водорода расположены по отношению друг к другу почти под прямым углом (цвет. рис. VIII, слева и в центре).

Атом водорода имеет очень небольшой радиус, значительно

меньший, чем все другие химические элементы. Поэтому соседняя молекула воды может подойти к этому атому настолько близко, что начнут проявляться силы взаимодействия. Так как ион водорода (протон) заряжен положительно, а кислород — сильно электроотрицательный элемент, то ион водорода одной молекулы вступает во взаимодействие с необобщенной парой электронов кислорода другой, соседней молекулы. Такая связь получила название водородной. Конечно, водородная связь значительно слабее ковалентной. Чтобы ее разрушить, надо затратить в 10—20 раз меньшую энергию, чем на разрушение ковалентной связи. Кислород и водород, образующие водородную связь, располагаются на расстоянии почти в два раза большем, чем внутри молекулы воды. Расстояние O—H в молекуле воды равно 0,100 нм, а H ... O (так обозначают водородную связь) — 0,176 нм (цвет. рис. VIII, *справа*). Учитывая водородную связь между молекулами воды, можно считать, что жидкая вода представляет собой не хаотичное скопление молекул, а имеет определенную структуру как кристаллическое вещество. Каждая молекула воды связана водородной связью с четырьмя соседними. Эти группировки и образуют общую структуру (цвет. рис. IX). Не все молекулы входят в структурный каркас, некоторые располагаются в его пустотах. В воде все время происходит переход молекул из одного состояния в другое. Этим «жидкие кристаллы» отличаются от твердых. Следует подчеркнуть, что образование водородной связи возможно лишь с сильно электроотрицательным элементом. Поэтому из элементов главной подгруппы VI группы такая связь возможна только для кислорода.

Со структурными особенностями воды связана ее способность образовывать ионные растворы. Переход иона в раствор зависит от силы его взаимодействия с молекулами воды. Если эти силы больше сил, удерживающих ион на поверхности твердого вещества, то ион отрывается и поступает в раствор. В воде два равно и противоположно заряженных иона в 80 раз слабее притягиваются друг к другу, чем в воздухе. Величина взаимодействия молекул воды с ионами минеральных частиц увеличивается с ростом удельной поверхности последних. Когда измельчение твердых минералов достигает величины 0,001 мм и меньше, сила действия молекул воды превышает силу связи между ионами и кристаллическая структура минералов разрушается. Таким образом, в обыкновенной воде растворяются самые устойчивые глубинные минералы, например кварц. Это еще один пример проявления закона материалистической диалектики перехода количества в качество. Твердые минералы, обладающие особо высокой устойчивостью в крупных обломках, при измельчении до определенной величины оказываются совершенно неустойчивыми.

Если из рыхлых выветренных горных пород выделить частицы мельче 0,001 мм, то среди них бесполезно искать обломки глубинных силикатов или кварца. Их кристаллохимические структуры разрушились под влиянием молекул воды. В то же время рыхлые

и мягкие глинистые минералы значительно более устойчивы к этому воздействию. Поэтому они почти полностью слагают массу частиц мельче 0,001 мм. Возможно, что преобразование кристаллического силикатного вещества земной коры на поверхности суши является закономерным процессом создания кристаллохимических структур, устойчивых к воздействию молекул воды.

Так, постепенно вырисовывается роль воды в процессах преобразования твердого вещества земной коры. Оценивая значение воды в геохимии, В. И. Вернадский писал: «Вода стоит особняком в истории нашей планеты. Нет природного тела, которое могло бы сравняться с ней по влиянию на ход основных, самых грандиозных, геохимических процессов»<sup>1</sup>. К этому можно добавить лишь то, что особенно велика геохимическая роль воды в той части нашей планеты, где это соединение может устойчиво существовать в жидком состоянии, т. е. на поверхности земной коры.

## СОЛНЕЧНАЯ РАДИАЦИЯ ПЛЮС ВОДА

Для выветривания требуется энергия. Она необходима для полного разрушения одних и перестройки других структур глубинных минералов. Чтобы разрушить на ионы 1 моль оливина, нужно затратить около 2100 кДж, натриевого полевого шпата — 47 880 кДж. Энергия требуется для активации диффузионного выноса катионов, для реакций метасоматического замещения, для построения структур новых минералов.

Основным источником энергии на поверхности нашей планеты является лучистая энергия Солнца. Поступление солнечной радиации на поверхность Земли зависит от угла падения солнечных лучей и возрастает от полюсов к экватору. В низких широтах поверхность земной коры прогревается сильнее и на большую глубину.

Поступающее количество энергии (радиационный баланс) в среднем составляет 284,9 кДж/см<sup>2</sup> в год. Эта цифра сильно меняется в разных географических точках. На территории СССР величина радиационного баланса изменяется примерно от 40 до 210 кДж/см<sup>2</sup> в год. Но энергия, поступающая на поверхность, может быть использована для реакций выветривания только при наличии определенных условий. Как бы долго ни подвергался действию солнечных лучей гранит, в нем не возникнут новые минералы при отсутствии главного фактора этих реакций — воды. Полнота использования солнечной энергии для процессов выветривания зависит от обеспечения этих процессов водой.

Степень атмосферного увлажнения определяется величиной отношения годового количества осадков к величине максимально возможного испарения в данном месте на протяжении года. На-

---

<sup>1</sup> Вернадский В. И. Избранные сочинения. М., 1960, т. IV, кн. 2, с. 16.



пример, если в год выпадает 600 мм осадков, а испаряемость равна 500 мм, то степень атмосферного увлажнения будет равна 1,2 (600:500). Установлено, что в лесных ландшафтах степень увлажнения больше 1, в степных — от 0,5 до 1,0, в пустынях — около 0,3 и меньше.

Хотя в тропиках поступает солнечной энергии больше, чем в зоне умеренного климата, нельзя думать, что повсюду в пределах тропической территории интенсивность выветривания максимальна. Там, где атмосферное увлажнение очень небольшое (например, в Сахаре), процессы выветривания менее интенсивны, чем в более северных, но хорошо увлажняемых районах.

Даже в условиях достаточного атмосферного увлажнения на преобразование твердого вещества земной коры используется весьма небольшая часть поступающей энергии Солнца. Расчеты советского ученого В. Р. Волобуева показали, что на эти процессы расходуется лишь сотые и тысячные доли радиационного баланса. Поэтому и в самых благоприятных условиях процессы выветривания развиваются очень медленно. Тем не менее процессы гипергенного изменения охватывают большие массы горных пород и верхняя часть земной коры превращается в особое образование — кору выветривания.

Строение коры выветривания отражает перестройку глубинного кристаллического вещества применительно к условиям земной поверхности. В самой нижней части располагаются горные породы, разбитые густой сетью мелких трещин, по которым проникает вода и начинаются реакции преобразования. В этом горизонте видны самые первые стадии разрушения наименее устойчивых минералов (оливина, кальциевых плагиоклазов). Выше располагается переходный горизонт. В его пределах неустойчивые силикаты полностью замещены новыми. Они часто представлены переходными образованиями, которые постепенно перестраиваются в более устойчивые минеральные формы. Верхняя часть коры выветривания сложена силикатами, имеющими самую устойчивую (в поверхностных условиях) структуру типа каолинита.

Одновременно со структурными преобразованиями выветриваемой толщи горных пород происходит пересортировка химических элементов. В первую очередь из неподвижного состояния в кристаллическом веществе переходят в раствор катионы с большим радиусом: кальций, натрий, калий, затем магний и железо. Вместе с ними частично удаляются атомы, находившиеся в виде изоморфной примеси или в состоянии неупорядоченного рассеяния.

Каждое превращение вещества сопровождается закономерным перераспределением химических элементов. При образовании твердого кристаллического вещества земной коры отбор атомов определялся возможностью их вхождения в многообразные кристаллохимические структуры глубинных силикатов. На поверхности Земли устойчивыми структурами являются слоистые, особенно

типа каолинита. Поэтому при формировании коры выветривания происходит более строгое разделение атомов. Помимо кислорода и кремния, в конечных продуктах выветривания остается только алюминий, остальные элементы переходят в водные растворы.

При достаточном количестве атмосферных осадков и хорошей промываемости толщи выветривающихся пород медленно, но постоянно происходит перестройка структур силикатов и вынос многих химических элементов. На протяжении миллионов лет возникают коры выветривания мощностью во многие десятки метров, а огромное число атомов, освободившихся из кристаллического вещества, переходит в растворенное состояние. Здесь атомы попадают под действие новых условий, которые позволяют им оставаться в водном растворе и двигаться с ним дальше или переходить в нерастворимые соединения и выпадать в осадок. Так, в результате гипергенного преобразования вещества земной коры на поверхности суши начинается огромное по своим масштабам движение (миграция) атомов в природных водах.

### **МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ**

При характеристике твердого кристаллического вещества земной коры мы отмечали, что атомы в нем могут находиться в разном состоянии. Они образуют самостоятельные химические соединения (минералы), содержатся в виде изоморфных примесей, присутствуют в неупорядоченном рассеянном состоянии. Эти состояния называются формами нахождения химических элементов.

В водах суши имеются также различные формы нахождения химических элементов. Прежде всего следует выделить мелкие обломки минералов, которые переносятся движущейся водой. Частицы меньших размеров (величиной в несколько десятитысячных долей миллиметра) находятся в состоянии коллоидных растворов. Значительные массы химических элементов присутствуют в воде в форме молекулярных и ионных растворов. Наиболее полно изучена миграция ионов.

Выдающийся советский ученый академик Б. Б. Польшов разработал оригинальный подход к изучению проблемы выветривания. На основании большого опыта он пришел к выводу о том, что при оценке этого сложного процесса неправильно ограничиваться изучением только твердых продуктов выветривания. Одновременно необходимо определить массу химических элементов, которые выносятся водой. Б. Б. Польшов сопоставил данные Ф. Кларка по среднему химическому составу кристаллических горных пород и средний состав растворенного вещества в реках, омывающих эти породы. Оказалось, что масса химического элемента, находящегося в растворенном состоянии в природных водах, не зависит от его содержания в породе. Возник вопрос: как выразить способность

элемента переходить в подвижное состояние, в водный раствор?

Если просто сравнивать абсолютное количество различных химических элементов, содержащихся в виде растворимых соединений в воде, то это будет неверно. Так, например, кремний и хлор содержатся в речной воде почти в одинаковом количестве (около  $6 \cdot 10^{-4} \%$ ), но в земной коре кремния более чем в тысячу раз больше, чем хлора. Следовательно, кремний вовлекается в водную миграцию в тысячу раз менее интенсивно, чем хлор. Таким образом, способность химических элементов переходить в раствор из горных пород можно выразить отношением содержания элемента в водах к его содержанию в породах. Б. Б. Полюнов условно принял, что способность переходить в раствор (миграционная способность) хлора равна 100%, и соответственно пересчитал миграционную способность всех остальных элементов. Б. Б. Полюнов допускал, что все минеральные соединения, содержащиеся в поверхностных водах, извлечены из выветривающихся горных пород. В действительности это справедливо лишь отчасти. Наиболее энергично мигрирующие в водах суши элементы (хлор, бром, иод, сульфат-ион) в основной своей массе поступают в речные воды не из горных пород, а из атмосферных осадков в результате их выноса из морских бассейнов и переноса с воздушными массами. Отчасти это относится и к другим элементам, более подробно этот процесс будет рассмотрен позже (гл. 4). Кроме того, один и тот же химический элемент может резко изменять свою способность переходить в раствор в зависимости от неодинаковой устойчивости минерала, в который он входит. Так, например, кремний, содержащийся в легко выветривающихся силикатах (например, оливинах), легко переходит в раствор. Но тот же кремний, входящий в состав очень устойчивого при выветривании минерала — кварца, с большим трудом переходит в раствор и обладает очень низкой миграционной способностью. Тем не менее такой подход дал возможность установить особый геохимический показатель, характеризующий концентрацию химического элемента в поверхностных водах относительно его содержания в твердом веществе земной коры.

В дальнейшем определение этого показателя несколько изменили. Если некоторый объем воды, например 1 л, испарить, нагревая его в фарфоровой чашке на водяной бане, то на дне чашки останется небольшой осадок. Это сумма всех растворенных в воде веществ, так называемый твердый остаток. Определив в нем содержание химического элемента и разделив полученное значение на содержание этого же элемента в горной породе, мы получим показатель, который советский геохимик А. И. Перельман назвал коэффициентом водной миграции. Этот коэффициент широко применяется при геохимических исследованиях, так как дает объективное представление об относительной интенсивности миграции всех химических элементов в водах зоны гипергенеза, хотя и не раскрывает закономерности, которые регулируют присутствие элемента в растворе или выпадение его в осадок.

Нахождение атома в состоянии иона, связанного с молекулами воды, или в состоянии нерастворимого соединения, выпадающего в осадок, объясняется многими причинами. Рассмотрим некоторые из них.

**Ионный потенциал.** Связь иона с молекулами воды (гидратация ионов) зависит не только от заряда иона, но и от размера его радиуса. Прочность связи возрастает с увеличением заряда иона и убывает с увеличением радиуса. Чем выше заряд иона, тем сильнее притягиваются молекулы, но чем больше радиус иона, тем слабее силы этого притяжения. Отношение заряда иона к его радиусу является важным показателем и называется ионным потенциалом. Он имеет существенное значение для оценки способности атомов химических элементов образовывать ионы в водном растворе и способности этих ионов к более или менее продолжительной миграции в природных водах. При большом заряде и незначительном радиусе (т. е. с большим ионным потенциалом) ион отталкивает протоны (катионы водорода в молекулах воды) и образуются хорошо растворимые кислородсодержащие анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и др. При небольшом заряде (валентности) и большом радиусе взаимодействие между ионом и молекулами воды слабое, оно не нарушает связей в молекуле и ионы остаются в растворе, окруженные молекулами воды. Таковы катионы щелочных и щелочноземельных металлов с малым ионным потенциалом. В промежуточном случае, когда ион отталкивает лишь по одному протону (катиону водорода в молекуле воды), образуются нерастворимые соединения катиона металла с  $\text{OH}^-$ -группами. Эти соединения выпадают в осадок.

Щелочные и щелочноземельные элементы имеют небольшой ионный потенциал. Они долго остаются в растворенном состоянии и мигрируют с водами на большое расстояние. Элементы промежуточной группы должны быстро выпадать в осадок. Элементы с большими ионными потенциалами также хорошо растворимы, как и щелочные, и щелочноземельные элементы.

**Концентрация водородных ионов, величины pH и Eh природных вод.** Большое значение для нахождения ионов в растворимом состоянии имеют кислотно-щелочные условия поверхностных вод. Они характеризуются величиной pH (водородного показателя).

Вода очень слабо, но все же диссоциирует на ионы:



Произведение концентраций этих ионов ничтожное:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

В нейтральных условиях

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Таким образом, концентрация водородных ионов в чистой воде теоретически равна  $10^{-7}$  моль/л. С увеличением концентрации положительных ионов водорода вода приобретает щелочные свой-

ства, с уменьшением — кислотные. Так как при изменении концентрации ионов  $H^+$  меняется лишь значение показателя степени, то для удобства пользуются не абсолютным значением концентрации  $H^+$  (в граммах или молях на литр), а берут ее отрицательный логарифм, который обозначают рН. Величина рН служит мерой концентрации водородных ионов в природных водах. Так, например, речная вода имеет рН около 7, дождевая — близка к 6, воды торфяников, обогащенные органическими кислотами, — 4—5.

Ионы большей части химических элементов находятся в растворенном состоянии в сильноокислой среде. Изменение рН влечет за собой выпадение иона в составе гидроксидов. Так, например, ион  $Fe^{3+}$  выпадает в виде  $Fe(OH)_3$  при рН 2,5, а ион  $Fe^{2+}$  в этих условиях вполне устойчив в растворе и выпадает в виде  $Fe(OH)_2$  только при рН 5,5.

Приведем значения рН, при которых начинается осаждение гидроксидов некоторых металлов из разбавленных растворов солей:

$Fe(OH)_3$ — 2,5	$Pb(OH)_2$ — 6,0
$Al(OH)_3$ — 4,1	$Ni(OH)_2$ — 6,7
$Zn(OH)_2$ — 5,2	$Co(OH)_2$ — 6,8
$Cu(OH)_2$ — 5,4	$Mn(OH)_2$ — 9,0
$Fe(OH)_2$ — 5,5	$Mg(OH)_2$ — 10,5

**Окислительно-восстановительные реакции.** Многие реакции, происходящие в природных водах, сопровождаются переходом электронов от одних ионов к другим. Такие реакции относятся к окислительно-восстановительным.

Некоторые элементы могут находиться в разных степенях окисления. Например, железо может быть в виде атомов  $Fe^0$  и ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Переход одной степени окисления к другой, т. е. изменение числа наружных электронов, сопровождается изменением свойств, в частности способности находиться в виде гидратированного иона в растворе. Изменение энергии при переходе от одной степени окисления к другой измеряется значением окислительно-восстановительного потенциала ( $Eh$ ).

Различные типы природных вод характеризуются определенными сочетаниями окислительно-восстановительного потенциала ( $Eh$ ) и концентрации водородных ионов (рН). Поэтому одни и те же ионы, находящиеся в растворимом состоянии в определенных сочетаниях  $Eh$  и рН, при их изменении выпадают в осадок. Например, в сильноокислых водах с рН около 4 ионы  $Fe^{2+}$  находятся в растворе при  $Eh$  около 0,4—0,5 В. Но в щелочных растворах при таком значении  $Eh$  ионы должны перейти в ионы  $Fe^{3+}$  и выпасть в осадок. Нахождение ионов в растворе может быть охарактеризовано диаграммами  $Eh$  — рН, на которых по оси абсцисс откладывают рН, а по оси ординат —  $Eh$ .

Геохимия стремится объяснить перераспределение химических элементов в природе, используя достижения физики и химии. Для понимания процессов образования вещества земной коры и его преобразования на поверхности планеты большое значение имеют законы физической химии. Их приложение к решению кардинальных проблем глубинной геохимии дало блестящие результаты. Казалось, еще более просто применить эти законы к обычным для нас условиям зоны выветривания. Были предприняты многочисленные попытки и обнаружилось, что конкретные случаи, реальные примеры не поддаются объяснению физико-химическим законам. Почему? Это, конечно, связано не с ошибочностью законов физической химии, а с их неправильным применением к очень сложным геохимическим явлениям зоны гипергенеза. Может показаться парадоксальным, но процессы, совершающиеся вокруг нас, оказались куда более сложными, чем те, которые происходят в глубине Земли. Очень хорошо об этом сказал академик Б. Б. Польшов: «... как только геохимия подходит... к зоне гипергенеза, немедленно нарушается стройность ее построений, созданных на основании изучения более глубинных оболочек»<sup>1</sup>. Приведем пример.

Геоэнергетическая теория хорошо объясняет закономерности соединения атомов при кристаллизации магмы, но не может объяснить их способность освобождаться из кристаллохимических структур и переходить в растворенное состояние при выветривании. Согласно упомянутой теории извлечение ионов из кристаллического вещества идет от малых значений энергетических констант (ЭК) к большим. Калий (ЭК = 0,36) должен значительно интенсивнее переходить в раствор, чем кальций (ЭК = 1,75). Но, как впервые показал Б. Б. Польшов, в природе происходит обратное: кальций освобождается в первую очередь и мигрирует значительно интенсивнее, чем калий. Объясняется это неодинаковой устойчивостью минералов, слагающих земную кору. Как мы знаем, устойчивость самых распространенных минералов — полевых шпатов — связана с содержанием в них кальция. Чем больше этого элемента, тем быстрее преобразуется структура, а кальций переходит в раствор.

Важнейшим условием всех химических превращений на поверхности Земли является вода. Поэтому многие ученые пытались объяснить геохимию зоны гипергенеза, исходя из рассмотрения системы: твердое вещество — водный раствор. Для этого использовались основные выводы учения о растворах и химической термодинамики. Особенно перспективным представлялось приложение к реальным природным системам законов о химических равновесиях. На основании этих законов можно рассчитать условия осаждения и растворения химических соединений. Но это и было ошибкой.

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

Как мы знаем, продукты выветривания — это, как правило, не осадки, выпадающие из обычных объемных растворов, а результат преобразования кристаллического вещества земной коры. Бедушую роль здесь играют реакции, связанные со взаимодействием молекул воды с огромной реакционной поверхностью диспергированного, измельченного твердого вещества. Механизмы этих реакций, протекающих на молекулярном уровне, часто почти в двумерном пространстве, по существу только начинают проявляться.

В микросистеме, которая образована взаимодействием глинистой частицы размером менее 0,0001 см с пленкой воды, несомненно, действуют правила химических равновесий. Но если перейти к макросистеме, представленной, например, участком берега, омываемом водой ручья, то множество микросистем создают в целом эффект неравновесной системы. Примеры этого окружают нас и встречаются буквально на каждом шагу.

Мы говорили о большом значении водородного показателя рН для нахождения ионов в растворе или перехода их в нерастворимые соединения гидроксидов и выпадения в осадок. Текущие воды на поверхности суши имеют величину рН в пределах от 5 до 8. При таких значениях рН в воде в растворенном состоянии могут содержаться свинец, никель, кобальт, серебро, кадмий, цинк, медь и другие металлы. Но их фактическое содержание в природных водах так ничтожно, что регулирующее действие рН на них не распространяется. Концентрация металлов в воде ниже их содержания в растворах после осаждения гидроксидов. И тем не менее даже в таких разбавленных растворах происходит перераспределение металлов — вынос из одних участков, накопление в других. Повидимому, здесь действуют какие-то другие законы.

Изучая состав вод, движущихся по поверхности суши, следует обратить внимание на одно очень важное обстоятельство. В лаборатории экспериментатор может создать в растворе любую возможную концентрацию химического элемента. Содержание же химического элемента в природных водах регламентируется геохимическими факторами. Во-первых, это значения кларка и кларка концентрации. Если элемента очень мало в земной коре, то соответственно невелико его содержание в природных водах. Присутствие элемента в водах зависит не только от его среднего содержания в земной коре (кларка), но и от его способности образовывать скопления на отдельных участках (т. е. от кларков концентрации). Так, например, тяжелые металлы, содержащиеся в земной коре в количестве тысячных долей процента, на отдельных участках концентрируются в тысячу раз больше. Во-вторых, сам факт высокого содержания элемента в твердом веществе земной коры автоматически не зависит от большого его количества в природных водах. Для этого химический элемент должен входить в состав относительно хорошо растворимых минералов. В результате перечисленных причин содержание некоторых химических элементов в при-

родных водах недостаточно для осуществления всех теоретически возможных реакций.

Конкретные природные условия корректируют действие законов химии. В частности, это сказывается на влиянии окислительно-восстановительного потенциала, на присутствии определенных соединений. В речных водах этот потенциал так высок, что образование и выпадение сульфидных соединений невозможно. Но эти же воды могут протекать через скопления сульфидов железа, свинца, меди. Для их преобразования требуется очень большое время. В результате обеспечивается длительное «сосуществование» сульфидных соединений и кислородсодержащих вод.

Теорию физико-химического равновесия системы раствор — осадок нельзя механически применять для конкретных условий зоны гипергенеза. Эта теория рассматривает закрытые системы, в которых не происходит обмена вещества с окружающей средой. Поэтому в них совершаются обратимые процессы: химический элемент переходит из одного соединения в другое. Присутствие сульфидов в кислородсодержащих водах — один из многих примеров открытых природных систем, в которых протекают необратимые процессы. В нашем случае процесс продолжается только в сторону окисления сульфидов. Это происходит потому, что кислород, расходуемый на преобразование сульфидных соединений, все время восполняется из воздуха. Вследствие этого процесс приобретает устойчивый, стационарный характер.

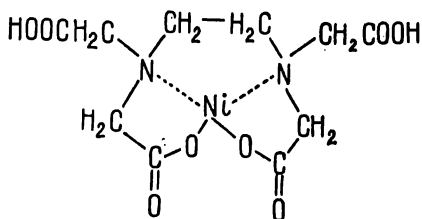
Стационарность процессов в зоне выветривания обуславливается тем, что реакции совершаются в пределах микросистем. Только в том случае, когда устанавливается стационарный режим, преобразование может охватить большой объем вещества. Некоторые процессы приведения твердого вещества земной коры в равновесие с условиями, которые царят на поверхности суши, очень продолжительны. Для образования мощных кор выветривания требуются миллионы лет. На протяжении таких огромных отрезков времени географические условия на большой территории могут изменяться. Если становится недостаточно основного условия гипергенного преобразования твердого вещества на поверхности Земли — атмосферной воды, то это преобразование сильно замедляется, а при отсутствии воды — полностью прекращается. Поэтому коры выветривания могут быть зрелыми, достигшими своего предельного равновесия с окружающей средой, а могут быть недоразвитыми, если процесс гипергенного преобразования прервался.

До сих пор при рассмотрении миграции химических элементов в поверхностных водах мы предполагали, что это движение происходит в виде ионных (или как еще называют — истинных) растворов. Действительно, ионная форма нахождения химических элементов в поверхностных водах суши очень распространена, но наряду с ней имеются и другие. Например, в водах, в которых по величине рН нахождение ионов железа невозможно, этот металл часто присутствует в виде молекул. По мнению некоторых гидро-



химиков, значительная часть химических элементов, присутствующих в природных водах, находится в виде молекул.

Все больше фактов свидетельствует о том, что многие химические элементы содержатся в водных растворах в виде комплексных ионов, очень прочно связанных и несущих определенный заряд. Экспериментально установлено, что в концентрированных солевых растворах медь находится не в виде катиона  $\text{Cu}^{2+}$ , а в составе комплексного иона  $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ . В некоторых типах поверхностных вод очень распространены внутрикомплексные металлоорганические соединения, так называемые хелаты. Примером может служить соединение никеля с органическим соединением, которое называется трилон Б:



Соединения такого типа очень распространены. Например, в воде Днепра больше половины растворенных металлов (железа, марганца, никеля, меди) находится в форме металлоорганических соединений.

Во всех рассмотренных случаях металл входит в состав соединений, содержание которых в растворе может быть значительно больше, чем ионов металлов. Благодаря этому сильно увеличивается возможность миграции этих элементов в поверхностных водах.

Содержание рассеянных элементов в водах измеряют в миллионных долях грамма на литр. Представление о среднем содержании растворимых форм металлов в речных водах показано на рисунке 9. Эти количества в десятки раз увеличиваются там, где воды протекают через руды.

Миграция химических элементов в растворенном состоянии — огромный планетарный процесс. Только с территории Советского Союза с речными водами выносится в год около 374 млн. т вещества в растворенном состоянии. Движение масс некоторых химических элементов поражает своей грандиозностью: кальций ежегодно выносится в количестве около 80 млн. т, хлор — более 40 млн. т. Даже для элементов с низкими кларками вынос их водорастворимых форм характеризуется весьма внушительными цифрами: медь — более 40 тыс. т, марганец — 46 тыс. т, цинк — 133 тыс. т. Одновременно с этим в бессточный Арало-Каспийский бассейн ежегодно сносятся более 5 тыс. т меди и около 13 тыс. т цинка.

Со всей суши ежегодно вымывается более двух с половиной миллиардов тонн растворимых веществ. Советские ученые О. А. Алекин

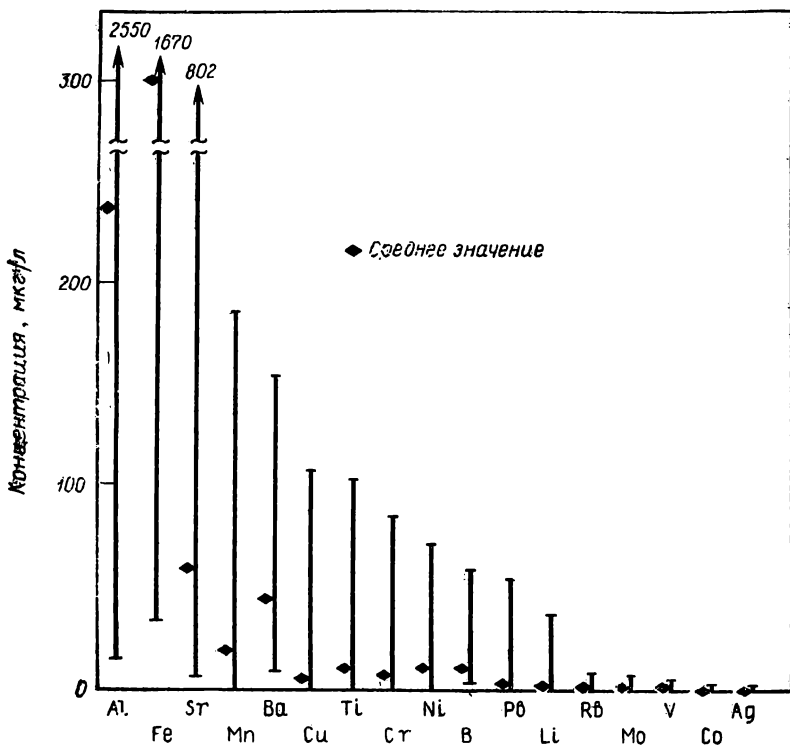


Рис. 9. Содержание металлов в поверхностных водах США (по У. Даруму и Дж. Хему).

и Л. В. Бражникова обобщили общемировые данные и рассчитали для всех частей света величину выноса растворимых веществ, так называемый ионный сток. Данные приведены в таблице 7, где также рассчитано, какое количество элементов в растворимой форме выносятся в среднем с  $1 \text{ км}^2$ . Это дает возможность судить не только об абсолютном значении выноса, но и об интенсивности водной миграции элементов с разных материков. Так, например, территория Европы теряет в год растворимого вещества почти в два раза меньше, чем вся территория Африки. Но это связано с тем, что площадь Африки почти в три раза больше площади Европы. Если же рассчитать показатель ионного стока, т. е. сколько водорастворимых веществ выносятся с каждого квадратного километра, то окажется, что водная миграция в Европе происходит значительно интенсивнее ( $25,7 \text{ т/км}^2$ ), чем в Африке ( $15,5 \text{ т/км}^2$ ).

Конечно, химический состав речных рек в разных крупных районах имеет отличия. Американский ученый Д. Ливингстон определил среднее содержание главных ионов в речных водах отдельных континентов. Эти данные, приведенные в таблице 8, позволяют уви-

**Годовой ионный сток**  
(по О. А. Алекину и Л. В. Бражниковой, 1963)

Территория	Площадь, млн. км <sup>2</sup>	Суммарный ион- ный сток, млн.т.	Показатель ион- ного стока, т/км <sup>2</sup>
Азия (с Японией, Филиппинами, Цей- лоном)	42,275	625	16,2
Африка (с Мадагаскаром)	29,8	460	15,5
Северная Америка (с Вест-Индией без Канадс- кого архипелага)	20,4	425	20,8
Южная Америка	18,0	445	24,7
Европа (с Кавказом, без северных ост- ровов)	11,32	291	25,7
Австралия (с Тасманией и Новой Зелан- дией)	7,965	93	11,6
Малайский архипелаг (с Новой Гвинеей)	3,2	144	45,0
Вся ученная суша	132,96	2543	19,2

деть не только различие, но и общие черты ионного стока. Среди анионов в водах рек преобладают гидрокарбонатный, сульфатный и хлоридный ионы. Повышенное содержание нитрат-иона в речных водах Европы и Северной Америки обусловлено влиянием производственной деятельности человека. Среди катионов больше всего содержится кальция, второе место попеременно занимают натрий и магний, калия значительно меньше.

Таблица 8

**Средний ионный состав речных вод континентов**  
(по Д. А. Ливингстону, 1963)

Континенты	Содержание ионов, в мг/л							
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>
Азия	79,0	8,4	8,7	0,7	18,4	5,6	9,3	
Африка	43,0	13,5	12,1	0,8	12,5	3,8	11,0	—
Северная Америка	68,0	20,0	8,0	1,0	21,0	5,0	9,0	1,4
Южная Америка	31,0	4,8	4,9	0,7	7,2	1,5	4,0	2,0
Европа	95,0	24,0	6,9	3,7	31,1	5,6	5,5	1,7
Австралия	31,6	2,6	10,0	0,05	3,9	2,7	2,9	1,4
Среднее для всей суши	58,4	11,2	7,8	1,0	15,0	4,1	6,3	2,3

Прочерк обозначает, что данных нет.

С речным стоком ежегодно выносятся огромные массы ионов. По данным А. П. Виноградова, основные катионы речных вод выносятся в следующих количествах: кальций — 455 млн. т, натрий — 175 млн. т, магний — 115 млн. т, калий — 52 млн. т. В соответствующих эквивалентных количествах мигрируют анионы: хлор — 224 млн. т, сульфат-ион — 420 млн. т. Весьма значительна масса кремния, мигрирующего в речных водах в виде  $\text{SiO}_2$ . В год выносятся с суши 210 млн. т этого элемента.

Совершенно особые формы нахождения химических элементов в поверхностных водах суши связаны с коллоидами. Как уже было отмечено ранее, процесс выветривания сопровождается прогрессирующим измельчением твердого вещества земной коры. Когда диспергируемые частицы твердого вещества достигают величины около 0,1 мкм ( $1 \text{ см}^{-8}$ ), они приобретают новые свойства. Эти частицы образуют в воде коллоидные растворы или золи.

Особые свойства коллоидных частиц обусловлены их очень малыми размерами и соответственно большой удельной поверхностью. Большая часть минералов обладает определенной кристаллохимической структурой. Внутри структуры ионы находятся в равновесном состоянии, на ее поверхности энергетические возможности ионов частично не использованы. Ионы твердого вещества, находящиеся на его поверхности, способны воздействовать на свободные ионы в растворе — отталкивать одноименно заряженные и притягивать ионы противоположного знака. Явление притяжения заряженных частиц под влиянием остаточных сил ионов, находящихся на поверхности твердого тела, называется сорбцией, или поглощением. В результате коллоидные частицы приобретают определенное строение и электрический заряд.

Рассмотрим образование строения коллоидной частицы на простейшем примере. При сливании растворов нитрата серебра и бромида калия образовались мелкие частицы кристаллического бромида серебра. Если затем дополнительно добавить некоторое количество раствора бромида калия, то к поверхности частиц бромида серебра прочно притянутся ионы брома (цвет. рис. V). Они образуют слой отрицательно заряженных ионов, который определяет заряд почвенной частицы. Анионы брома притягивают положительно заряженные катионы калия, которые уравнивают (компенсируют) отрицательный заряд коллоидной частицы. При этом часть катионов калия соединяется ионной связью с ионами брома, а часть ионов калия связывается менее прочно. В итоге образуется отрицательно заряженная коллоидная частица бромида серебра с двойным электрическим слоем — слоем ионов брома и слоем ионов калия.

Коллоидная частица с двойным электрическим слоем называется мицеллой (цвет. рис. VI), ее внутренняя часть — ядром. Слой ионов, прилегающих к ядру (в данном случае ионов брома), называется потенциалопределяющим, а внешний слой (в данном случае образованный ионами калия) — компенсирующим. В компенсирую-

щем слое в свою очередь можно выделить внешний и внутренний слои. Внутренний называется неподвижным слоем компенсирующих ионов, так как он представлен неотдиссоциированными ионами, прочно соединенными с ионами потенциалопределяющего слоя. Внешний слой носит название диффузного слоя. Он состоит из ионов, менее прочно связанных с потенциалопределяющими ионами. Диффузный слой, конечно, может существовать только при наличии воды, когда частица находится в растворе.

Частицы одного вещества в коллоидном растворе обладают одинаковым зарядом и в силу этого взаимно отталкиваются. Если же возникнут условия, мешающие отталкиванию, то состояние коллоидного раствора будет нарушено, частицы начнут слипаться и вскоре выпадут в виде рыхлого осадка. Процесс разрушения коллоидного раствора и выпадение осадка называется коагуляцией, а осадок — гелем. Коагуляция происходит в результате нейтрализации заряда коллоидных частиц: при добавлении к золю электролита, смешивании коллоидных растворов с равноименно заряженными частицами, под воздействием радиоактивного излучения и ряда других причин.

Нам уже известно, что глубинные минералы, достигая размеров менее 0,0001 см, разрушаются в водной среде. Поэтому среди коллоидных частиц преобладают очень мелкие чешуйки глинистых минералов. Кроме высокодисперсных глинистых минералов, частицы коллоидных размеров образуются при выпадении гидроксидов из разбавленных растворов, в результате химических реакций с образованием нерастворимых соединений. Сильно полимеризованные органические соединения и продукты разрушения органических остатков также часто имеют размер коллоидных частиц.

Реки ежегодно выносят около 175 млн. т одних только минеральных коллоидов. Значительные массы химических элементов, в первую очередь кремния, алюминия, железа, могут активно мигрировать в природных водах в виде коллоидов в таких условиях, в которых нахождение их ионных растворов невозможно. Это само по себе имеет большое значение для геохимии зоны гипергенеза. Но еще более важна роль миграции коллоидных частиц для переноса рассеянных химических элементов.

Обладая огромной удельной поверхностью, коллоидные частицы поглощают (сорбируют) из растворов ионы и молекулы, находящиеся в ничтожных концентрациях. Коллоиды осуществляют перенос поглощенных элементов в условиях, невозможных для присутствия свободных ионов. Коагулируя, коллоиды способствуют концентрации рассеянных химических элементов.

В поверхностных водах наиболее распространены отрицательно заряженные коллоидные частицы, поглощающие катионы. Поглотительная способность глинистых частиц связана не только с их малыми размерами, но также с особенностями их слоистой кристаллохимической структуры. Особенно велика поглотительная способность у глинистых минералов типа монтмориллонита, структура

которых способна расширяться, и тогда в межслоевые пространства могут заходить катионы.

Поглощение катионов тем интенсивнее, чем их больше в растворе. Но наиболее энергично поглощаются катионы с большой валентностью. Среди катионов с одинаковой валентностью энергия поглощения растет с ростом ионного радиуса и порядкового номера элемента.

Часть поглощаемых ионов может быть вытеснена другими, которых в окружающем растворе находится больше. Происходит не только поглощение (сорбция), но и возврат ранее поглощенных катионов (десорбция). Но поглощенные ионы могут образовывать прочные химические связи с ионами на поверхности коллоидной частицы. Поэтому выделяют обменную поглотительную способность и необменную, или хемосорбцию. Явления хемосорбции очень характерны для оксида железа (III).

При коагуляции коллоидных растворов вместе с коллоидными частицами осаждаются поглощенные катионы. При этом происходит их концентрация. После осаждения рыхлые гели, обладающие большой удельной поверхностью, продолжают играть роль сорбента и аккумулируют рассеянные в воде ионы. Особенно энергичными поглотителями являются гели органических соединений, гидроксиды марганца и железа. Таким путем в местах массовой коагуляции коллоидных растворов накапливаются значительные количества рассеянных металлов.

Водная миграция химических элементов происходит в разной форме. Так, например, основная масса мигрирующего в воде кальция переносится в виде свободных ионов, а железа — в виде комплексных соединений. Есть элементы, преобладающая часть которых переносится в сорбированном состоянии на поверхности коллоидных частиц. Так мигрирует ванадий.

Изучая элементы, содержащиеся в ничтожных количествах в поверхностных водах, очень трудно различить их миграционные формы. Поэтому для многих элементов определено суммарное содержание свободных ионов, комплексных соединений и ионов, сорбированных коллоидными частицами. Зная среднее содержание химических элементов в речных водах и величину годового стока этих вод, можно подсчитать общее количество каждого химического элемента, которое выносится с суши в океан. Так, например, содержание алюминия в речных водах очень невелико — в среднем около 0,05 мг/л. Однако на протяжении года выносится с суши 1,75 млн. т этого элемента. Даже ванадий, среднее содержание которого в речной воде ученые оценивают ничтожным значением — 0,0001 мг/л, в годовом стоке рек составляет 3500 т. На протяжении года все реки мира выносят огромное количество рассеянных химических элементов — около 30—40 млн. т.

## ТВЕРДЫЙ СТОК

Замечательной особенностью поверхности Земли является то, что в этих условиях и твердое вещество не остается неподвижным, оно тоже участвует в миграции, перемещаясь поверхностными водами суши. Таким образом, помимо элементов, мигрирующих в истинно растворимом состоянии или с коллоидными частицами, поверхностные воды переносят огромные массы обломков горных пород и минералов. Общий процесс измельчения твердого вещества земной коры на поверхности суши благоприятствует этому. В зависимости от величины обломков и скорости водного потока обломки переносятся преимущественно во взвешенном состоянии и в небольшом количестве — путем перемещения (волочения) по дну. Суммарную массу твердых веществ, выносимых реками, называют твердым стоком (по аналогии со стоком воды). Значительная часть обломочного материала перемещается в пределах суши, но то количество, которое выносится в моря, очень велико. В таблице 9 приведены сведения о выносе твердого обломочного вещества с материков.

Сопоставление показателей ионного и твердого стоков для всей суши в целом позволяет заключить, что масса вещества, переносимого поверхностными водами в виде твердых обломков, больше количества химических элементов, которые переносятся в растворимом состоянии. Но в разных условиях соотношение твердого и жидкого стоков сильно меняется. Академик Н. М. Страхов проанализировал эти соотношения и обнаружил, что в условиях равнинного рельефа ионный сток превышает твердый. При переходе к горным странам интенсивность обеих форм водной миграции увеличивается. При этом в горах, лишенных покрова леса, интенсивность переноса твердых взвесей обгоняет рост миграции растворимых форм. В итоге в горных странах с незалесенным водосбором твердый сток значительно больше ионного.

Таблица 9

**Твердый сток**  
(по Г. В. Лопатину, 1950)

Территория	Площадь, млн. км <sup>2</sup>	Суммарный твердый сток, млн. т	Показатель твердого стока, т/км <sup>2</sup>
Азия	44,89	7 445	166,0
Африка	29,81	1 395	47,0
Северная и Центральная Америка	20,44	1 503	73,0
Южная Америка	17,98	1 676	93,0
Европа	9,67	420	43,0
Австралия	7,96	257	32,0
Вся учтенная суша	130,75	12 696	98,0

В процессе водного переноса обломочных продуктов выветривания происходит их определенная сортировка. Крупные глыбы,

имеющие состав исходных пород, не испытывают очень далекого переноса, а мелкие частицы переносятся на тысячи километров. В широких долинах равнинных рек осаждаются мелкие обломочные частицы размером около 0,1—1 мм. Так образуются крупные скопления песков. Если размываются сильно выветренные породы, то в песчаных отложениях рек кварц составляет 80—90%. Если же размыву подвергаются относительно свежие глубинные породы, то наряду с кварцем присутствуют обломки других распространенных минералов: полевых шпатов, слюд и пр. Глинистые частицы как самые мелкие при прочих равных условиях уносятся наиболее далеко от области размывания.

Сортировка минералов водными потоками отражается на перераспределении химических элементов. На участках накопления песков уменьшается содержание всех химических элементов и возрастает количество кремния. В глинистых отложениях повышенное содержание алюминия и железа. Сортировка минералов сказывается не только на главных химических элементах, но и на тех, которые находятся в состоянии рассеяния.

При изучении содержания рассеянных химических элементов в поверхностных отложениях бассейна среднего течения Оки автор обнаружил, что в песчаных отложениях этих элементов значительно меньше, чем в глинистых. В дальнейшем была выяснена причина этого явления. Поверхностные четвертичные отложения являются переотложенными продуктами выветривания. Глубинных силикатов среди обломочных частиц (полевых шпатов, слюд, роговых обманок) в них очень мало. Главными составными частями являются кварцевые песчинки и глинистые минералы. В кварце рассеянных металлов очень мало — в десять раз меньше, чем в глинистых минералах. Поэтому в тех отложениях, где много этих минералов, содержание рассеянных металлов значительно больше.

Как видно из таблицы 10, металлы распределяются неодинаково.

Таблица 10

Содержание некоторых рассеянных металлов  
в четвертичных отложениях бассейна Оки

Металлы	Отложения, в 1·10 <sup>-3</sup> %		Глинистые минералы	Обломочные минералы, 1·10 <sup>-3</sup> %	
	суглинистые			кварц	силикаты
Ti	262,0	223,0	450,0	5,0	10 000
Mn	74,0	16,0	100,0	3,5	300,0
V	10,0	3,5	10,0	1,0	10,0
Cu	4,0	1,4	6,0	0,6	10,0
Ni	2,6	1,0	8,0	—	30,0
Zr	11,0	10,8	11,0	1,0	1 000
Pb	6,2	2,6	1,0	—	100,0
Ga	6,0	4,0	6,0	—	3,0



Так, например, циркония и титана очень много в обломочных силикатах. Эти элементы присутствуют в силикатах в виде очень мелких включений самостоятельных минералов, таких, как рутил ( $\text{TiO}_2$ ), циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ ). Много среди обломочных силикатов свинца, который образует изоморфную примесь в самых распространенных глубинных минералах — полевых шпатах. А такой элемент, как галлий, накапливается в глинистых минералах в силу своей геохимической близости к алюминию, содержание которого в глинах высокое. Таким образом, содержание рассеянных металлов в четвертичных отложениях сильно зависит от степени гипергенного преобразования обломочных минералов и их соотношения с глинистыми.

Тонкие взвеси, переносимые речными водами, играют большую роль в миграции рассеянных химических элементов. Они так же, как коллоидные частицы, переносят сорбированные катионы металлов. Многие элементы во взвесьях содержатся в большем количестве, чем в растворимых формах. Поэтому в глинистых отложениях в 2 раза больше, чем в песчаных, марганца, меди, галлия и других рассеянных металлов, а некоторых даже больше в 3—4 раза (например, ванадия и никеля). В то же время отдельные металлы во взвесьях содержатся в меньшем количестве, чем в растворенном состоянии. Преобладание истинно растворимых форм характерно для меди, цинка, ртути, кадмия.

Итак, на поверхности суши происходит полное преобразование твердого вещества земной коры. Глубинные кристаллохимические структуры силикатов, оказавшись в иных условиях, разрушаются и перестраиваются. Возникают новые структуры, создается особое геохимическое образование — кора выветривания. В процессе ее формирования освобождается огромное количество элементов (около 20—25% от исходной массы), которые переходят из неподвижного в активное состояние и вовлекаются в сложную миграцию. Часть этих элементов с речным стоком покидает сушу и поступает в море. Одновременно в движение вовлекается еще большее количество твердых обломков. Это также сопровождается закономерной пересортировкой химических элементов и частичным удалением их за пределы суши.



# ГЕОХИМИЯ ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ОБОЛОЧЕК ЗЕМЛИ

Земля занимает исключительно благоприятное положение среди других планет солнечной системы. На ней бывают дожди, есть реки и моря.

Э. Буллард

## ОСАДКИ МИРОВОГО ОКЕАНА

Огромные массы атомов, слагающих земную кору, на поверхности суши охвачены процессом геохимической пересортировки. Но суша составляет всего лишь около трети всей поверхности нашей планеты. Более двух третей покрыто морскими и океаническими водами. На этой площади также происходит закономерное разделение химических элементов. На одних участках океанического дна концентрируются кальций, магний, стронций, на других — железо, марганец и некоторые другие тяжелые металлы. Имеются обширные площади, где накапливается аморфный оксид кремния.

Суммарная акватория Земли в настоящее время занимает 361 млн. км<sup>2</sup>, около 71% общей поверхности земного шара. С незапамятных времен человечество стремилось к освоению безбрежного простора моря. Могучие цивилизации возникали на его берегах. Много славных страниц вписано в летопись великих географических открытий мореплавателями, изучавшими океаны, проложившими через них пути. Но основательное изучение дна океанов началось совсем недавно, в середине нашего века. Ученые-океанологи выяснили основные черты строения земной коры и рельефа дна Мирового океана, размещение различных типов осадков и геохимию вод.

Об отличительных особенностях строения земной коры океанического типа говорилось в главе 1 (с. 8). Необходимо заметить, что под уровнем моря находится не только океаническая, но и значительная часть коры континентального типа. Это так называемые подводные окраины материков. В их пределах выделяют пологий шельф — покрытую морем материковую поверхность. Глубина шельфа обычно не превышает 200 м. Континентальный склон погружается до 2500 м, и у его основания на глубине 2500—3000 м располагается материковое подножие. Собственно ложе Мирового

океана находится на глубине 3000—6000 м, и это не самые глубокие места. Дно глубоководных желобов имеет отметки 8000—11 000 м. Особую систему образуют срединно-океанические хребты, протянувшиеся на 80 тыс. км.

Значительная часть океанических осадков образуется за счет продуктов выветривания и механического разрушения горных пород, слагающих континенты. Такие осадки, принесенные в море с земли, называются терригенными (по лат. «терра» — земля). Связь обломочных терригенных осадков с источником их сноса совершенно очевидна. В шельфовых областях часто накапливаются устойчивые минералы, содержащиеся в очень небольшом количестве в горных породах размываемой суши. Именно таким образом возникли знаменитые морские россыпи циркона и титановых минералов у берегов Индии. Значительная часть мировой добычи олова производится из шельфов Таиланда, Малайзии и Индонезии, где образовались россыпи касситерита — оловянного камня ( $\text{SnO}_2$ ). Известны подводные россыпи алмазов, протянувшиеся на тысячи километров вдоль побережья Юго-Западной Африки.

В шельфовой зоне широко распространены биогенные осадки, возникающие в результате жизнедеятельности морских организмов. Биогенные аккумуляции очень разнообразны. Обильные колонии моллюсков на морских отмелях (например, устричные банки) накапливают мощные толщи, состоящие из раковин, слабо сцементированных известью. С течением времени они превращаются в ноздреватые плиты ракушнякового известняка. Из него построены многие здания Одессы, Симферополя и других населенных пунктов Черноморского побережья. Некоторые живые организмы (мшанки, кораллы и др.) извлекают из морской воды растворенный кальций и создают из карбоната кальция свой скелет. Крупные колониальные постройки — коралловые рифы — тянутся вдоль побережий материков на тысячи километров, обрамляют архипелаги островов, создавая трудности для мореплавания. Всем известны оригинальные кольцевые атоллы в Тихом океане, созданные колониями кораллов.

В зоне шельфа активно осаждаются многие химические элементы, мигрирующие с суши в растворенном состоянии. С речной водой выносятся хорошо растворимые железоорганические соединения. Они подвергаются гидролизу, в результате которого освобождается железо. Окисляясь, железо образует гидроксиды, которые под воздействием соленой морской воды коагулируют и, слипаясь в мелкие частицы, выпадают в виде рыхлого осадка. При осадчении они захватывают некоторые рассеянные металлы (ванадий, хром, никель, кобальт, медь и др.).

В районе шельфа образуются фосфориты — ценное сырье для выработки фосфорной кислоты и ее многочисленных производных.

Значительную площадь морского дна занимают участки континентального склона. Так как с удалением от суши размер обломочных частиц уменьшается, то среди осадков этой зоны преобладают

терригенные алевроитово-глинистые илы. Здесь также хорошо заметна связь с размываемой сушей. Поверхность Африки, Центральной и Южной Америки, Индии, Австралии на больших площадях покрыта древними каолиновыми корами выветривания. Поэтому реки, в том числе такие мощные, как Амазонка, Конго, Нигер и другие, выносят в океаны огромное количество каолиновых глин. Соответственно этого минерала много в океанических терригенных илах тропического пояса. Поверхность Европы, Северной Америки, значительной части Азии несет почти сплошной покров рыхлых четвертичных отложений. Эти бурые суглинистые отложения можно легко увидеть почти в любом месте нашей страны, стоит только снять небольшой слой почвы. В них среди глинистых частиц преобладает не каолинит, а совсем другие минералы — гидрослюды, смешанослойные и др. Поэтому в терригенных осадках северных морей и океанов много именно этих минералов.

Терригенный материал поступает в океан не только с речными водами. Его активным переносчиком являются айсберги — плавающие льдины, в которых содержится большое количество вмержших обломков горных пород и минералов.

Непрерывный поток очень мелких обломочных и глинистых частиц идет в океан также из атмосферы в результате их переноса ветром. Со времени первых путешествий Колумба в Америку мореплаватели обратили внимание на выпадение красной пыли в центральных районах Атлантического океана. Много позже было выяснено, что эта пыль выносится из засушливых районов Африки за несколько тысяч километров. В 1901 г. в результате сильных ветров африканская пыль осела на берегах Балтийского моря. При изучении минералогического состава илов Тихого океана было обнаружено довольно большое количество кварца, занесенного ветром в центральные районы океана (рис. 10). По мнению американского ученого Г. Уиндома, современные осадки центральных районов Тихого океана на  $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$  могут состоять из материала, выпавшего из атмосферы. Конечно, следует иметь в виду, что из атмосферы выпадают не только частицы, вынесенные с суши, но также мельчайшие продукты вулканических извержений и материал внеземного происхождения (космическая пыль).

Согласно данным советского океанолога А. П. Лисицына, в Мировой океан с континентов ежегодно поступает 22,13 млрд. т обломочного и глинистого материала, т. е. примерно в семь раз больше, чем растворенных веществ. Основные его источники следующие:

Твердый сток рек	— 18,5 млрд. т, 83,7%
Поступление с ледниками	— 1,5 млрд. т, 6,8%
Выпадение из атмосферы	— 1,6 млрд. т, 7,2%
Разрушение берегов и дна	— 0,5 млрд. т, 2,3%

Из этих данных следует, что основная масса терригенных осадков поступает с водами рек. Чем большую территорию дренирует река, тем больше она выносит взвешенных частиц в море. Так,

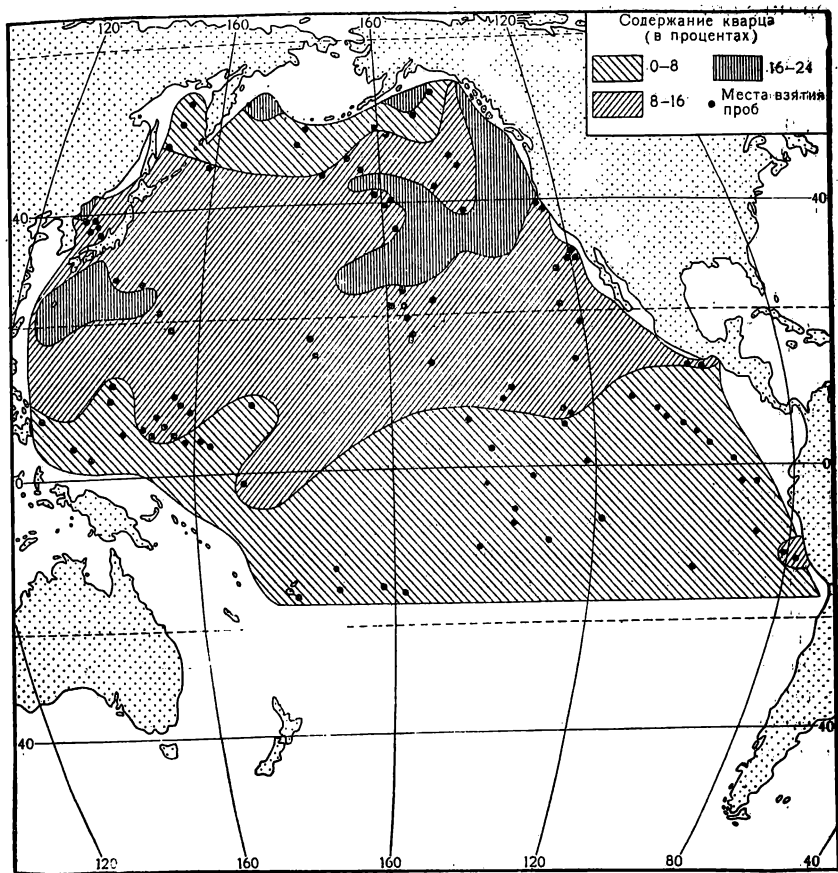


Рис. 10. Распределение кварца в донных отложениях Тихого океана (по Д. Гольдбергу и Г. Арренуусу).

например, Атлантический океан по площади значительно меньше Тихого, но в него впадают реки, которые омывают значительно большую территорию. Поэтому в Атлантический океан поступает осадков больше, чем в Тихий. Хорошим показателем интенсивности поступления терригенного материала является отношение площади, дренируемой реками, к площади океана, в который впадают эти реки. Значение такого отношения следующее: для Атлантического океана — 0,68, Северного Ледовитого — 0,44, Индийского — 0,26, Тихого — 0,11, т. е. в Атлантический океан поступают осадки в шесть раз, в Северный Ледовитый — в четыре раза, в Индийский — в два раза интенсивнее, чем в Тихий.

Для подводной окраины материков главное значение в накоплении осадков имеют терригенные обломки и отчасти отложения организмов, живущих на дне. Для ложа океанов ведущую роль в

накоплении осадков играют планктонные организмы, населяющие поверхностный слой воды. Эти организмы, несмотря на ничтожные размеры, производят грандиозную геохимическую работу. На огромном пространстве формируются биогенные илы, сложенные останками простейших организмов — корненожек, одноклеточных водорослей. Организмы двух других отрядов класса корненожек — глобигерины и радиолярии имеют крошечные скелеты. Особенно широко распространены первые — представители отряда фораминифер. Их скелет состоит из карбоната кальция с небольшой примесью магния. Представители другого отряда — радиолярии имеют скелет из аморфного оксида кремния (опала). Диатомеи — одноклеточные водоросли, одетые тончайшим кремневым панцирем, состоящим из двух створок. Все эти организмы — типичные формы планктона. Они находятся во взвешенном состоянии в морской воде и передвигаются вместе с волнами и течением. После отмирания их останки медленно опускаются на дно и входят в состав глубоководных илов. Последние занимают огромную площадь — около 130 млн. км<sup>2</sup>.

Влияние климатических условий на осадкообразование в океане трудно переоценить. В теплых морях планктонные организмы активно аккумулируют кальций. Кораллы возводят свои постройки только в теплой воде, температура которой не ниже 19—20 °С.

Так как холодные приполярные воды недосыщены гидрокарбонатом и карбонатом кальция, то планктонные организмы с известковым скелетом здесь редки, а распространены формы с кремнистым скелетом из аморфного опала. В полярных и приполярных бассейнах осаждаются не известковые, а кремнистые илы, состоящие из глинистых частиц и скорлупок диатомей. Диатомовые илы образуют почти сплошной пояс шириной от 900 до 1200 км вокруг Антарктиды. Подобные илы образуются в северной части Тихого океана, в Беринговом и Охотском морях.

Климатические условия сказываются на составе не только биогенных, но и терригенных осадков. Например, плохо сортированные обломочные отложения, переполненные валунами, приурочены к приполярным водам. Они широко распространены в Северном Ледовитом океане и примыкающих к нему частях Тихого и Атлантического океанов. Такие осадки опоясывают Антарктиду кольцом шириной от 300 до 1200 км. Оказалось, что в их образовании важную роль играют айсберги.

Наконец, в жарком и сухом климате создаются условия, способствующие сильному испарению. В результате этого в крупных заливах, пополняемых морской водой, происходит кристаллизационное осаждение растворимых солей. Таким образом в далеком прошлом возникли огромные залежи каменной и калийной солей в Приуралье и Предкарпатье (Величка, Польша), в Центральной Европе (Стассфурт, ГДР), в Пенсильвании (США) и других местах.

Состав осадков зависит не только от климатических условий и удаленности от суши, но и от глубины океанического дна. В наи-

более глубоких участках ложа океана известковые илы отсутствуют даже в тропическом поясе, где в планктоне преобладают активно аккумулирующие кальций фораминиферы. Это связано с тем, что в холодных глубинных водах карбонатные скелеты глобигерин растворяются. Критическая глубина, ниже которой происходит их растворение, в высоких широтах располагается около 4000 м, в экваториальной зоне — около 5000 м. На участках с большей глубиной формируются радиоляриевые илы, состоящие из смеси кремнистых скелетов радиолярий и глинистых частиц.

Радиоляриевые илы имеют сравнительно ограниченное распространение. Значительно шире распространены специфические глубоководные отложения Мирового океана — так называемые красные глины. В их состав в небольшом количестве входят глинистые частицы, принесенные с суши с морскими течениями. Основная же масса этих осадков формируется за счет пылевых выпадений из атмосферы. Среди последних присутствуют тонкий терригенный материал, очень мелкие продукты вулканических выбросов и космическая пыль. Среди космогенных компонентов наиболее типичны мелкие, размером в сотые доли миллиметра, магнитные шарики из никелистого железа и немагнитные шарики из силикатного стекла.

Общая схема осаждения химических соединений из морской воды представлена на рисунке 11.

Говоря о процессах накопления химических элементов на океаническом дне, следует остановиться на концентрации железа и марганца, а вместе с ними и некоторых других тяжелых металлов. Огромные пространства океанического ложа, особенно в Тихом и Индийском океане, покрыты железо-марганцовыми стяжениями, имеющими округлую, уплощенную, иногда очень неправильную

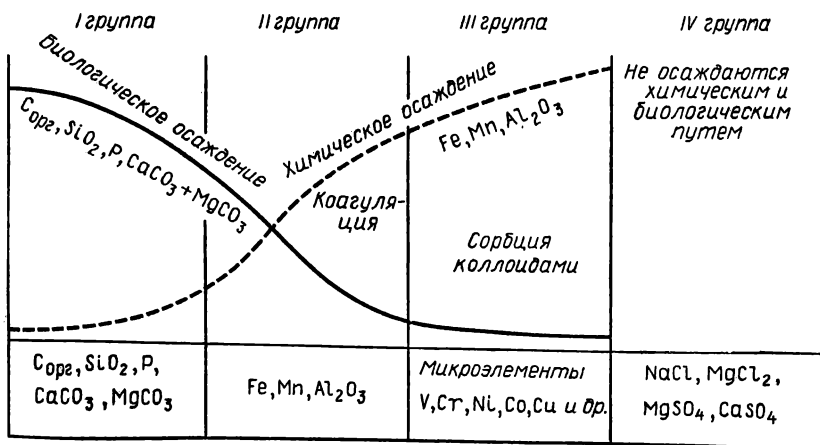


Рис. 11. Схема осаждения веществ в современных морях (по Н. М. Страху).

форму. Размер этих конкреций колеблется очень сильно: от десятых долей миллиметра до 1—2 м, наиболее часто встречаются стяжения 3—7 см в поперечнике. У многих из них в центре заключены мелкие обломки пород или устойчивые органические остатки (например, зубы акулы). Вещество конкреций состоит из гидроксидов железа и марганца. В виде примесей присутствуют механические включения обломков пород и глинистых частиц.

Железо-марганцовые конкреции интересны также тем, что они образуются с большей скоростью по сравнению с накоплением глубоководных илов. Тот факт, что конкреции лежат на поверхности дна, свидетельствует о том, что реакции, приводящие к осаждению гидроксидов марганца и железа, совершаются значительно быстрее, чем осаждение мельчайших частиц, взвешенных в океанической воде. Скорость отложения красных глубоководных глин А. П. Виноградов оценивает в 0,3—0,5 мм за тысячу лет. Скорость накопления известковых илов значительно больше: 5—15 мм за тысячу лет. Железо-марганцовые конкреции, по-видимому, успевают «вырастать» в еще более короткие сроки. При изучении конкреций Тихого океана Дж. Мери проанализировал более сотни проб. Эти данные, приведенные в таблице 11, показывают, что, помимо железа и марганца, в стяжениях содержатся другие тяжелые металлы. Рассчитав их кларки концентрации, можно сделать вывод, что марганец, никель, кобальт и медь концентрируются в конкрециях в 100—200 раз.

Таблица 11

**Среднее содержание и кларки концентраций некоторых металлов  
в железо-марганцовых конкрециях Тихого океана**

Металл	Среднее содержание, в % (в скобках — пределы колебаний)	Кларк концентрации
Железо	11,98 (0,83 — 21,7)	2,5
Марганец	21,06 (1,70 — 42,3)	210,6
Никель	0,67 (0,04 — 1,54)	115,5
Медь	0,43 (0,01 — 1,90)	91,5
Кобальт	0,31 (0,06 — 1,52)	172,2
Свинец	0,10 (0,01 — 0,25)	62,5

Таким образом, железо-марганцовые конкреции на дне океанов — ценная комплексная руда. Изучению их распространения уделяют большое внимание. Конкреции встречаются повсеместно, но особенно большие их скопления расположены в глубоководных районах. В некоторых местах конкреции покрывают 50% поверхности дна и их содержание достигает 40 кг на 1 м<sup>2</sup>. Установлены не только современные, но и древние конкреции, покрытые слоем более молодого ила. Запасы металлов на участках, отмеченных контуром на карте (рис. 12), следующие: марганца — десятки миллиардов тонн, никеля, кобальта и меди — единицы миллиар-



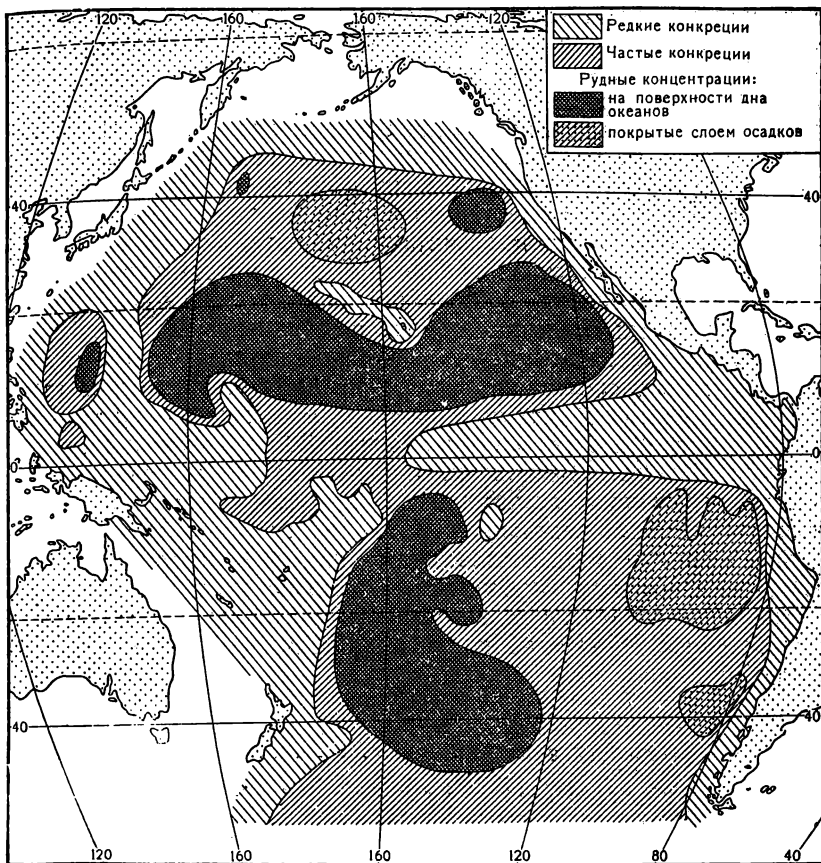


Рис. 12. Распределение железо-марганцевых конкреций на дне Тихого океана (по Н. С. Скорняковой и П. Ф. Андрущенко).

дов тонн. В США и Японии с 1970 г. проводятся экспериментальные работы по добыче этих руд со дна океана, в середине 70-х годов уже добыты первые миллионы тонн.

При изучении осадков Мирового океана ученые обнаружили парадоксальное явление: интенсивное осадконакопление происходит только в пределах континентального типа земной коры. Кажется бы, на колоссальной площади океана должна аккумулироваться основная масса осадков, но нет — это происходит вблизи суши, на подводной окраине материков или в средиземных морях. Чем дальше от континента, тем меньше осадков, чем глубже дно океана, тем меньше осадков, тем медленнее их накопление. Только скелетики одноклеточных организмов, тончайшие глинистые частицы, принесенные морскими течениями, да выпадающая из атмосферы

вулканическая и космическая пыль входят в состав глубоководных илов.

Границы моря не оставались постоянными. За многие сотни миллионов лет геологической истории почти вся поверхность современной суши покрывалась водами морей. В них также протекали процессы осадконакопления. Из рыхлых осадков со временем возникали мощные толщи осадочных горных пород — известняков, песчаников, глин и глинистых сланцев и др. Советские ученые А. Б. Ронов и А. А. Ярошевский подсчитали, что объем осадочных отложений на материках составляет 500 млн. км<sup>3</sup>, в пределах континентальной окраины океана — 190 млн. км<sup>3</sup>, а на дне океанов — 250 млн. км<sup>3</sup>.

Если сравнить осадочные породы и современные осадки морей и океанов, то среди них по составу можно выделить четыре группы. Первую группу составляют разнообразные глинистые илы (в том числе кремнисто-глинистые) и им соответствующие породы — глины и уплотненные глинистые сланцы. Вторую большую группу образуют более или менее хорошо сортированные мелкообломочные скопления, из которых потом создаются толщи рыхлых песков и сцементированных песчаников. К третьей группе относятся карбонатные илы и им соответствующие осадочные породы — различные известняки. Четвертая, значительно меньшая по распространению, группа состоит из осадков, которые возникают при испарении крупных водоемов (сульфаты, хлориды). Количественное соотношение этих групп таково:

Глинистые сланцы и глины	53%
Пески и песчаники	25%
Известняки	21%
Осадки, образовавшиеся в результате испарения водоемов	1%
	<hr/> 100%

Кларки некоторых химических элементов в главных группах осадочных пород приведены в таблице 12. Элементы в этой таблице расположены в той же последовательности, что и в таблице 5, в которой помещены кларки земной коры.

Сравнивая кларки земной коры (табл. 5) и кларки основных групп осадочных пород, нетрудно заметить результаты перераспределения химических элементов. Например, кларк кальция земной коры 2,96%. Кларк этого же элемента в песках и особенно в глинах значительно понижен (почти на  $\frac{1}{3}$ ), но резко возрос кларк кальция в известковых породах. Кларк калия, наоборот, увеличился в глинистых сланцах и глинах за счет сильного понижения его в песчаниках и известняках.

Кларки некоторых элементов, например марганца, фосфора, бариума, во всех группах осадочных пород ниже кларков в земной коре. Объяснение такого явления заключается в том, что эти элементы стремятся обособиться в виде самостоятельных образований. Вспомним мощные скопления конкреций фосфоритов на подводной

окраине материков и не менее грандиозные аккумуляции марганцовых конкреций в глубинных частях океанов. Определенные формы концентраций образует также барий.

Есть три элемента, кларки которых резко возрастают в осадочных толщах. Это углерод, водород и азот.

У некоторых элементов кларки в осадочных породах очень сильно понижены. Наиболее отчетливо это выражено для натрия. Интересно, что общее количество этого элемента в водах Мирового океана меньше массы натрия, вынесенного из горных пород при выветривании. «Потеря» натрия на поверхности нашей планеты по отношению к его содержанию в исходном кристаллическом веществе

Таблица 12

Кларки элементов основных групп осадочных пород, %  
(по А. А. Беусу и С. В. Григоряну, 1975)

Элемент	Порядковый номер	Содержание элемента в кларках		
		в глинистых сланцах и глинах	в песках и песчаниках	в известняках
O	8	49,00	51,50	49,20
Si	14	27,50	34,70	3,40
Al	13	8,65	2,90	0,96
Fe	26	4,80	2,80	0,86
Ca	20	2,00	2,67	32,50
K	19	2,70	1,32	0,28
Na	11	0,98	0,92	0,25
Mg	12	1,50	0,73	4,60
Ti	22	0,38	0,30	0,12
H	1	0,40	0,25	0,09
Mn	25	0,08	0,04	0,04
P	15	0,07	0,04	0,05
F	9	0,074	0,027	0,033
Ba	56	0,058	0,001	0,001
S	16	0,24	0,02	0,12
Sr	38	0,03	0,002	0,061
Cl	17	0,018	0,001	0,015
Zr	40	0,016	0,022	0,002
V	23	0,013	0,002	0,002
Cr	24	0,009	0,0035	0,0011
Zn	30	0,0095	0,0016	0,002
Ce	58	0,0059	0,0092	0,0012
Ni	28	0,0068	0,0002	0,0002
Cu	29	0,0045	0,0001	0,0004
Li	3	0,0066	0,0015	0,0005
Y	39	0,0026	0,0040	0,003
La	57	0,0092	0,003	0,0001
Nb	41	0,0011	0,00001	0,00003
Ga	31	0,0019	0,012	0,0004
N	7	0,0545	0,0135	0,0005
Co	27	0,0019	0,00003	0,00001
Pb	82	0,002	0,0007	0,0009
Sn	50	0,0006	0,00001	0,00001
Mo	42	0,00026	0,00002	0,00004

ве земной коры является одной из загадок геохимии. Столь же трудно объяснимо сильное увеличение в осадочной толще кальция. Это увеличение не балансируется с исходным содержанием этого элемента в земной коре.

## СОЛЕВОЙ СОСТАВ ГИДРОСФЕРЫ

Избирательное накопление химических элементов в осадках — это лишь одна из сторон многогранной геохимии Мирового океана. Не менее важны закономерности, которые регулируют состав растворимых соединений, содержащихся в океане, их судьбу и историю.

Все знают, что морская вода соленая. Общее количество растворенных соединений в морской воде называется соленостью (ее обозначают буквой латинского алфавита S). Соленость в поверхностных слоях океанов и окраинных морей колеблется от 3,2 до 4,0%, т. е. в 1 кг воды содержится 32—40 г растворенных солей. Во внутриконтинентальных морях соленость меняется более сильно. В среднем соленость вод океана равна  $35\%_0^1$ . Нетрудно подсчитать, сколько всего растворенных солей в Мировом океане. Суммарный объем вод океана 1370 млн. км<sup>3</sup>, т. е.  $1370 \cdot 10^{18}$  л. Так как в каждом литре содержится в среднем 35 г солей, то во всем объеме океанических вод будет:

$$1370 \cdot 10^{18} \cdot 35 = 45\,950 \cdot 10^{18} \text{ (г), или } 45\,950 \cdot 10^{12} \text{ т}$$

Округленно это составит около  $50 \cdot 10^{15}$  т. Цифра 50 тыс. трлн. невольно внушает уважение.

Еще в середине прошлого века ученые обнаружили замечательную геохимическую особенность океанической воды. Она заключается в том, что, несмотря на колебания солености, соотношение главных ионов остается постоянным. Солевой состав океана является своего рода геохимической константой.

Как видно из данных таблицы 13, основную массу солей составляют хлориды распространенных щелочных и щелочноземельных элементов, меньше содержится сульфатов, еще меньше — гидрокарбонатов (и карбонатов). Как сформировался такой солевой состав?

На первый взгляд логичнее всего предположить, что в процессе выветривания освободилось большое количество химических элементов, часть их растворилась в поверхностных водах суши и была вынесена реками в океан. Постепенное накопление этих элементов создало солевой состав морских вод в том виде, в каком он существует сейчас.

Но вернемся еще раз к главным ионам океанической воды. Сочетание этих элементов заставляет задуматься. Катионы (натрий,

---

<sup>1</sup> Содержание солей в морской воде измеряется в тысячных долях (промиллях), которые обозначают знаком ‰.

Таблица 13

Главные ионы океанической воды (при S = 35 г на 1 кг воды)

Катионы	Масса, в г	Анионы	Масса, в г
Na <sup>+</sup>	10,7638	Cl <sup>-</sup>	19,3534
Mg <sup>2+</sup>	1,2970	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,7007
Ca <sup>2+</sup>	0,4080	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1427
K <sup>+</sup>	0,3875	Br <sup>-</sup>	0,0659
Str <sup>2+</sup>	0,0136	F <sup>-</sup>	0,0013

магний, кальций, калий) представлены элементами, содержащимися в большом количестве в земной коре, анионов же в земной коре очень мало. Напомним, что кларк хлора —  $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ , углерода —  $2,3 \cdot 10^{-2}\%$ , серы —  $4,7 \cdot 10^{-2}\%$  (возможно, что эта цифра завышена), а брома —  $2,1 \cdot 10^{-4}\%$ . Так как катионы и анионы находятся в эквивалентных количествах, то те и другие не могли поступать из земной коры, где их содержание различается в сотни и тысячи раз.

Кроме того, океанические воды — это не просто испарившаяся за миллионы лет речная вода. Проведем несложный опыт. Зачерпнем ведро воды из ближайшей реки и, медленно подогревая, станем ее выпаривать. Мы можем испарить ее почти полностью, но при этом не получим воду морского состава.

Ученые, начиная с Ф. Кларка, неоднократно предпринимали попытки определить средний состав речной воды. Такую работу в последнее время провели американский ученый Д. Ливингстон и известный советский гидрохимик О. Алекин. На основе этих данных сопоставим средний состав речных и океанических вод. В таблице 14 хорошо видно, что содержание растворимых соединений

Таблица 14

Среднее содержание растворенных солей в речных и океанических водах

Ионы	Содержание растворенных солей, в мг/л		
	в речных водах	в океанических водах	отношение содержания солей в океанической воде к речной
<b>Анионы</b>			
Cl <sup>-</sup>	7,8	19 353	2 470
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11,2	2 701	241
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	58,5	143	24
<b>Катионы</b>			
Na <sup>+</sup>	6,5	10 764	1 656
Mg <sup>2+</sup>	4,1	1 297	316
Ca <sup>2+</sup>	15,0	408	27
K <sup>+</sup>	2,3	387	168

в тех и других водах не пропорционально. Среди анионов в речных водах преобладает  $\text{HCO}_3^-$  (и  $\text{CO}_3^{2-}$ ), который в морских водах находится в наименьшем количестве. То же самое относится к доминирующему в реках катиону  $\text{Ca}^{2+}$ . Сульфат-иона, которого в речных водах почти вдвое больше, чем хлора, в составе океанической воды содержится в 10 раз меньше последнего.

Формирование солевого состава Мирового океана — сложный и не до конца выясненный геохимический процесс. По расчетам разных ученых, в океан ежегодно приносится от 2,5 до 3,2 млрд. т солей. Эта масса не вся остается в океанической воде. Частично ионы захватываются живыми организмами, сорбируются взвешенными глинистыми частицами и уходят в осадки. Значительная часть солей с брызгами волн захватывается ветром и вовлекается в миграцию через атмосферу. Так, например, около половины того количества натрия, которое в течение года приносится в океан реками, вновь возвращается на сушу в результате захвата ветром брызг океанической воды. Так осуществляется непрерывный циклический обмен вещества между сушей и океаном. Среди катионов в морской воде в наибольшем количестве содержится натрий. Поэтому ученые неоднократно пытались определить количество глубинных горных пород, которые подверглись выветриванию, на основании определения масс натрия в Мировом океане. Сделаем такой ориентировочный расчет.

Кларк натрия в земной коре 2,5%. Кларк этого элемента в остаточных продуктах выветривания (глинах, глинистых сланцах, песках) около 0,9%. Следовательно, в процессе выветривания глубинных кристаллических пород выносится примерно  $\frac{2}{3}$  (2,5% — 0,9% = 1,6%) исходного количества натрия. По данным академика А. П. Виноградова, в океане (включая воды, насыщающие донные илы) содержится  $1,73 \cdot 10^{22}$  г натрия. Сколько же было выветрено глубинных кристаллических пород, чтобы обеспечить такое количество натрия в Мировом океане?

$$\frac{1,73 \cdot 10^{22} \text{ г} - 1,66 \text{ г}}{x \text{ г} - 100 \text{ г}}$$

где  $x$  — масса выветрившихся глубинных горных пород.

$$x = \frac{1,73 \cdot 10^{22} \cdot 100}{1,66} = 104,2 \cdot 10^{22} \text{ (г или } 10^{18} \text{ т)}$$

Масса вещества в  $1 \cdot 10^{18}$  т — это минимально допустимое количество глубинных горных пород, которое должно быть преобразовано для освобождения всего находящегося в океанической воде натрия. В действительности масса преобразованных (выветренных) пород значительно больше. Кроме того, мы не учли натрия древних морей, который заключен в мощных соленосных отложениях. Также есть предположение, что часть натрия вместе с океаническими осадками увлечена в земные недра.

Несмотря на всю условность, этот несложный расчет правильно

показывает главную направленность истории натрия на поверхности Земли: освобождение его из твердого вещества, накопление в Мировом океане и превращение в типичный циклический элемент: Современная активная водная миграция натрия обусловлена не столько его выносом из глубинных горных пород, сколько обратным переносом с воздушными массами из океана на континент.

Иначе сложилась история калия. Натрий и калий являются прекрасным примером химических элементов, которые в химии очень близки, а в геохимии имеют существенные отличия. Кларки этих элементов в земной коре одинаковы, так что оба этих элемента имеют одинаковую возможность на образование различных соединений на поверхности Земли. Их близкие химические свойства также позволяют предполагать однотипное поведение. Но пути этих элементов-близнецов на поверхности Земли расходятся. Если в глубинном кристаллическом веществе отношение калия и натрия равно 1 : 1, то в реках — 4 : 10, а в океанической воде — 37 : 1000. Калий значительно прочнее удерживается в продуктах выветривания, чем натрий.

Особенно интересна геохимия кальция в природных водах. Этот катион в наибольшем количестве выносится водами суши в виде гидрокарбоната, но в океане преобладающая масса кальция не остается в растворе, а выпадает в осадок. Океаническая вода повсеместно характеризуется высокой насыщенностью кальцием, часто переходящей в перенасыщение. Это связано с режимом угольной кислоты в гидросфере и атмосфере. Подробнее это рассмотрено в следующем разделе.

Гидрокарбонат кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  хорошо растворим, карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  — очень слабо. При разрушении гидрокарбонатных ионов сразу возникают условия пересыщения. Образуются взвеси мелких частиц твердого  $\text{CaCO}_3$ , которые выпадают в осадок. Повышение температуры и уменьшение содержания оксида углерода (IV)  $\text{CO}_2$  в воздухе (и, следовательно, в воде) затрудняют нахождение кальция в растворенном состоянии. В теплых океанических водах мощным фактором осаждения карбоната кальция являются фотосинтезирующие планктонные организмы. Они интенсивно поглощают оксид углерода (IV), в результате чего выпадает карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ . Как указывает А. П. Виноградов, при хорошем освещении под влиянием деятельности зеленых растений из 1 л океанической воды выпадают десятки миллиграммов карбоната кальция.

Изучая осадочные отложения, геологи обратили внимание на то, что в очень древних отложениях мало карбонатов или они совсем отсутствуют. Почему же в древних океанах не происходило пересыщения кальцием? По-видимому, прежде всего потому, что его было мало в океанической воде. Это в свою очередь могло быть только в том случае, если древние реки очень слабо выносили этот элемент, которого сейчас выносится больше любых других катионов. Вспомним, что такой большой вынос растворимого каль-

ция обусловлен хорошей растворимостью его гидрокарбонатной формы. Но чтобы они образовывались, необходимо определенное содержание оксида углерода (IV) в воздухе. Таким образом, факты заставляют сделать вывод о том, что в очень древние времена в воздухе было меньше этого оксида, чем сейчас. Мы еще вернемся к этому интересному вопросу, а сейчас лишь отметим, что на примере геохимии кальция мы убедились в том, что имеется тесная взаимосвязь между химическим составом природных вод и атмосферы.

До сих пор мы рассматривали катионы морской воды. При переходе к анионам сразу возникает вопрос: откуда они поступили в океан? Катионы выносились из структур глубинных силикатов. Анионогенные элементы (сера, хлор, бром, фтор) в таком количестве в глубинных породах не содержатся. Произведенные расчеты показывают, что из выветрившихся горных пород в океан могло быть принесено всего лишь около  $1/_{2000}$  того количества хлора, которое сейчас находится в океане. Скорее всего хлор и другие анионогенные элементы были вынесены в результате извержений вулканов и действия различных послевулканических источников.

В химическом составе вулканических газов резко преобладают соединения хлора, в несколько меньшем количестве присутствуют соединения серы, в еще меньшем — брома, фтора, иода и др. О масштабах выноса вулканических газов могут дать представления следующие примеры. На Аляске, в долине «Десяти тысяч дымов» каждую секунду выносятся 23 млн. л водяного пара. Вместе с ним на протяжении года выносятся 1 250 000 т соляной и 20 000 т плавиковой кислоты. В некоторых странах на базе послевулканических источников действуют предприятия химической промышленности. В Италии таким образом получают борную и серную кислоты.

Вулканы существуют не только на суше. Тысячи вулканов находятся на дне Атлантического и особенно Тихого океанов. Как уже отмечено, с вулканическими газами выходят огромные массы соединений серы, хлора, фтора, брома, иода. Но главным и основным компонентом этих газов являются пары воды. По-видимому, за счет такого выноса воды из недр Земли и был образован первичный океан. Изначально он представлял собой систему кислых бассейнов. На протяжении длительного времени в результате интенсивного выщелачивания катионов из глубинных горных пород в океанической воде установилось равновесие анионов и катионов.

В настоящее время большая часть ученых не сомневается в том, что вода и анионогенные элементы вынесены из вещества мантии в процессе ее дегазации. Неясна лишь длительность этого процесса. Одни ученые считают, что основная масса газов выделилась в первые сотни миллионов лет жизни Земли, а другие — что дегазация развивалась постепенно, вплоть до настоящего времени.

Анионы океанической воды отличаются высокой растворимостью и являются типичными циклическими элементами. Они составляют основную массу веществ, переносимых с океана на сушу, активно участвуют во всех процессах на ее поверхности и вновь с речным



стоком возвращаются в океан. Результаты изучения солевого состава океана доказывают, что происходит не однопобавленный сток ионов с речными водами в океан, а сложный обмен веществ между сушей и океаном.

В итоге изучения солевого состава океана мы приходим к заключению, что вода нашей планеты и анионная часть растворимых в ней солей вынесена из земных недр. Если это так, то мы вправе ожидать, что состав газовой оболочки Земли формировался под воздействием этого же процесса. Какой же состав нашей атмосферы?

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ОКЕАНА И АТМОСФЕРЫ

Химический состав атмосферы и океана связаны между собой самым тесным образом. Можно сказать, что газовая и водная оболочки Земли проникают одна в другую. Атмосфера насыщена парами воды, а в водах Мирового океана в большом количестве растворены вещества, образующие газовую оболочку.

Газовая оболочка имеет исключительно важное значение, так как является своеобразным регулятором обменных процессов между Землей и космосом. В составе этой оболочки выделяется несколько сфер, отличающихся составом и физическими свойствами.

Основная часть газового вещества (80%) заключена в тропосфере, верхняя граница которой на экваторе расположена на высоте около 17 км, а к полюсам снижается до 8—10 км. Тропосфера является областью активного взаимодействия с океаном и сушей, в ней сосредоточена основная масса паров воды и мелких твердых частиц, переносимых воздушными массами. Выше, в стратосфере и мезосфере, нарастает разреженность газов, сложно меняются термические условия. На высоте 25—30 км под воздействием солнечной радиации происходит фотодиссоциация молекул кислорода и образуется озон. Молекулы озона сильно рассеяны. Если бы они находились в условиях, обычных для поверхности Земли, под атмосферным давлением, то мощность озонового слоя была бы меньше 1 см. Тем не менее этот очень разреженный слой озона поглощает 97% ультрафиолетовой части солнечной радиации. Без этого экрана жизнь на поверхности Земли была бы невозможна.

На удалении от 80 до 800 км от поверхности Земли располагается ионосфера — область сильно разреженного, ионизированного газа. Самая наружная часть газовой оболочки — экзосфера — простирается до 1800 км. Из этой сферы происходит диссипация — потеря Земли наиболее легких атомов, главным образом водорода.

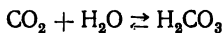
Масса атмосферы около  $5,27 \cdot 10^{15}$  т. Атмосфера на 99,8% состоит из трех химических элементов: азота — 75,5%, кислорода — 23,01% и аргона — 1,28%. Кроме того, в ней находится углекислый газ — 0,04% и незначительная примесь благородных газов (гелия и др.).

Таково строение и состав оболочки, состоящей из свободных

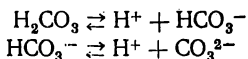
газов. Но газы содержатся и в воде морей и океанов в растворимом состоянии —  $4,32 \cdot 10^{24}$  см<sup>3</sup>. Этот объем в три раза больше всего объема воды Мирового океана. В среднем в 1 л океанической воды содержится растворенных газов: азота — 13 см<sup>3</sup>, кислорода — от 2 до 8 см<sup>3</sup>, аргона — 0,32 см<sup>3</sup> и углекислого газа — 50 см<sup>3</sup>.

Между атмосферой, точнее тропосферой, и поверхностным слоем воды океана существует подвижное равновесие. Растворение газов в воде зависит от температуры и солёности. Холодные воды растворяют больше газов. Поэтому океан в холодное время года поглощает газы из атмосферы, а в теплое время — выделяет их. В пресных водах газы растворяются больше, чем в солёных.

Особенно важное значение имеет растворение в водах углекислого газа, так как он вступает в химическое взаимодействие с водой:

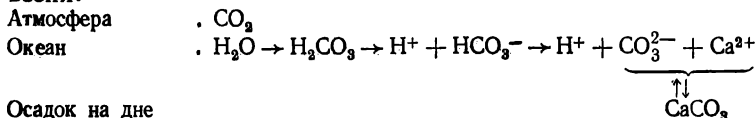


Эта кислота как двухосновная диссоциирует ступенчато:



В океанической воде растворяется  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  около 1 мг/л, а с продуктами диссоциации — до 45 мг/л. Согласно подсчетам академика А. П. Виноградова, в атмосфере содержится  $2,6 \cdot 10^{18}$  г  $\text{CO}_2$ . В океанической воде суммарное содержание оксида углерода (IV) и анионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  около  $1,4 \cdot 10^{20}$  г, т. е. почти в 60 раз больше, чем в атмосфере.

Присутствие в воде двухосновной угольной кислоты создает химическую буферную систему карбонат-гидрокарбонатного равновесия:



Осадок на дне

Если в воду поступает избыточное количество кислот (например, при подводных вулканических извержениях), то происходит растворение карбоната кальция, кислоты нейтрализуются и кислотность (рН) воды поддерживается на исходном уровне. Если же увеличивается щёлочность воды (например, при усиленном поступлении натрия), то сразу же усиливается растворение оксида углерода (IV) и образующаяся при этом угольная кислота нейтрализует щёлочи. Кислотность (рН) воды и в этом случае сохраняется на исходном уровне. Таким образом, благодаря присутствию оксида углерода (IV) в воздухе и ионов кальция в воде действует буферный механизм, обеспечивающий стабильность (рН) океанической воды и устойчивость условий для жизнедеятельности морских организмов.

Углекислый газ интенсивно растворяется холодными водами приполярных районов. Охлаждаясь, эти воды увеличивают свою массу и опускаются на глубину. Перемещаясь к экватору, они по-

степенно нагреваются, поднимаются наверх и освобождаются от избытка оксида углерода (IV). По образному выражению А. П. Виноградова, «океан действует как грандиозный насос, забирая  $\text{CO}_2$  из атмосферы в холодных областях и отдавая ее в тропических областях».

Океан неуклонно поглощает значительные массы оксида углерода (IV), на долгое время связывая углерод. Это осуществляется двумя путями. Во-первых, в результате деятельности фотосинтезирующих организмов образуется органическое вещество, часть которого уходит в осадки. Если мы посмотрим на кларки осадочных пород, то увидим, что в этих породах кларки углерода, азота и водорода — основных элементов живых организмов — значительно увеличены. Во-вторых, еще больше углерода в составе известковых илов и других карбонатных осадков. Количество углерода, ежегодно захороняемого органическим веществом, оценивается значением  $1 \cdot 10^{15}$  г, в карбонатных осадках связывается  $10 \cdot 10^{14}$  г оксида углерода (IV) или  $2,5^{14}$  г углерода.

В заключение следует отметить, что все океанические воды, как и атмосфера, содержат кислород. Исключением из общего правила являются некоторые моря, на дне которых происходит образование сероводорода (например, наше Черное море).

Рассматривая геохимию океана, мы убедились, что вода и аниогенные элементы были вынесены в виде газов из недр Земли вулканическими и послевулканическими процессами. Логично ожидать, что те газы, которые не вошли в состав океана, должны были образовать атмосферу. Главными компонентами вулканических газов являются водяной пар, хлороводород, оксид серы (IV), сероводород и метан. Современная атмосфера не имеет ничего общего с вулканическими газами. Следовательно, на протяжении геологической истории состав атмосферы был кардинально преобразован. Самой главной ее геохимической особенностью является наличие свободного кислорода. Присутствие этого мощного окислителя обусловило все характерные черты геохимии атмосферы и Мирового океана, отразилось на характере всех процессов, протекающих на земной поверхности.

Когда произошел этот важнейший геохимический перелом в развитии нашей планеты? Чтобы ответить на этот вопрос, надо ознакомиться с хронологией событий, запечатленных в осадках очень отдаленного геологического прошлого.

## **СКОЛЬКО ЛЕТ МИРОВОМУ ОКЕАНУ**

Геохимические процессы, происходившие на поверхности нашей планеты, не оставались неизменными. Шло образование земной коры, и одновременно из земных недр выделялись те вещества, из которых формировались водная и газовая оболочки планеты. Их состав также эволюционировал.

Ученые с давних пор пытаются найти в бесконечном потоке времени какие-либо вехи, опорные точки, чтобы иметь возможность сравнивать события, разделенные неодинаковыми интервалами, чтобы нащупать направленность хода природных процессов. Океан — одно из самых древних образований на Земле. Для геологической истории океан вечен. Последовательность морских осадков отражает движение времени. Но в один и тот же интервал времени в одном и том же океане выпадают осадки разного состава и разной мощности. Чтобы определить время образования осадков различного типа, нужна какая-то объективная единица измерения, в равной мере приложимая к глинистым и карбонатным осадкам, к мощным толщам и тонким пластам.

На рубеже позапрошлого и прошлого веков был разработан прием, который давал возможность объективно судить о времени возникновения геологических напластований. Этот прием базировался на изучении остатков давно вымерших животных, захороненных в древних осадках. В главе 2 рассказано, что животные и растительные ткани могут замещаться вторичными минералами. В таком окаменевшем виде остатки организмов могут прекрасно сохраняться миллионы лет, будучи погребенными под слоями последующих осадков. В процессе эволюции одни группы организмов сменяются другими. Если эти организмы были широко распространены и их остатки хорошо сохранились, то они независимо от состава отложений, в которых находятся, будут свидетельствовать о последовательности отложений в любых частях света. Таким образом, море само открывало возможность перед исследователем ответить на вопрос о возрасте осадочных отложений.

Геологи и палеонтологи — специалисты, изучающие вымершие формы животных, на протяжении XIX и XX в. провели огромную работу по систематизации данных для всего мира. Была установлена последовательность развития живых организмов и намечены интервалы геологического времени — эры, периоды, эпохи, к которым были отнесены важнейшие геологические события. Тем не менее ученые не могли дать ответа на вопрос: какова же абсолютная продолжительность каждого из отрезков этого относительного времени? Например, более ста лет назад геологи твердо знали, что отложения белого пишущего мела вокруг Белгорода значительно моложе известняков Подмосковья, но каков абсолютный возраст, сколько лет назад образовались те и другие, сказать не могли. Кроме того, остатки организмов могут быть только в осадочных породах, а в глубинном кристаллическом веществе они отсутствуют. Да и не все осадочные толщи их содержат, не говоря уже о корях выветривания, в которых этих остатков также нет.

Среди природных процессов есть такие, на скорость течения которых не влияют никакие события, происходящие на Земле. Течение этих процессов может служить эталоном точности и размерности, а так как при этом происходит образование строго определенного количества масс одних атомов за счет превращения

других, то лучшей модели «геохимических часов» невозможно придумать. Речь идет о радиоактивном распаде химических элементов. На основе изучения этих процессов для целей определения абсолютного возраста различных геологических образований, измерения времени развития Земли возникла особая отрасль геохимии — ядерная геохронология. Использование радиоактивного распада дало возможность перевести условное геологическое летоисчисление на масштаб абсолютного времени. Вся геологическая история Земли делится на пять крупных разделов (эр), неодинаковых по своей продолжительности.

Наиболее древние горные породы обнаружены в Антарктиде и Охотском массиве. Их возраст оценивается в 4 млрд. лет. Может быть, еще более древние породы (4,2 млрд. лет) обнаружены в Енисейском кряже. Таким образом, геологическая история Земли охватывает около 4,5 млрд. лет. Огромный интервал самого древнего времени (протяженностью 1,5—2 млрд. лет) относится к архейской эре. В это время уже была сформирована первичная земная кора, возникли зародыши континентов, существовали первичный океан и атмосфера, происходили процессы разрушения горных пород и отложения продуктов их преобразования в водной среде. Древнейшие отложения представлены слабо измененными обломочными породами. Примечательной геохимической особенностью этих отложений является отсутствие минералов окисленного железа. По-видимому, первичная атмосфера имела состав, близкий к составу вулканических газов. Кислород отсутствовал. Об этом свидетельствуют не только обломки минералов-сульфидов, но и отсутствие в морских отложениях минералов кислородных солей: сульфатов (гипса, ангидрита) и карбонатов. По мнению академика А. П. Виноградова, в это время температура поверхности Земли была значительно выше современной и атмосфера состояла из паров воды и примеси вулканических газов ( $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $HCl$  и др.). Единственным источником ничтожных количеств кислорода служили реакции фотодиссоциации молекул  $H_2O$  в верхних частях атмосферы под воздействием солнечной радиации.

Такое положение просуществовало около полумиллиарда лет или несколько больше. В дальнейшем состав отложений меняется. Появляются отложения кварцитов, содержащих недоокисленные формы железа, первые отложения карбонатных пород. Это свидетельствует о постепенном изменении состава атмосферы и соответственно поверхностных вод. Оно развивалось под воздействием поступающего в атмосферу кислорода. Этот энергичный окислитель в первую очередь расходовался на окисление газов  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ . Такой перелом в развитии Земли наметился около 3 млрд. лет назад. Что послужило причиной этого глубокого изменения? Единственный источник кислорода, который мог обеспечить неуклонное поступление кислорода в атмосферу, — фотосинтезирующие живые организмы.

Первые достоверные следы жизни обнаружены в отложениях,

имеющих возраст 2—3 млрд. лет. К ним относятся следы деятельности сине-зеленых водорослей в известняках Южной Африки, остатки организмов в песчаниках Канады и др. Нет сомнения, что этим формам жизни предшествовали какие-то другие, более примитивные.

Второй столь же большой интервал времени — от 2500 до 500 млн. лет назад — объединяют в протерозойскую эру. На ее протяжении было сформировано  $\frac{3}{4}$  современной континентальной коры, энергично протекали процессы выветривания и осадконакопления. В это время откладываются мощные толщи железистых кварцитов, в нарастающем количестве выпадают карбонатные осадки, появляются отложения сульфатов (гипса). Замечательно, что к концу этой эры закончилось формирование мощных толщ железистых кварцитов. Следовательно, прекратилась массовая миграция железа, которое на суше переходит в неподвижную форму оксида. Все это свидетельствует о нарастающем влиянии суммарной геохимической деятельности живых организмов. В результате прогрессирующего поступления кислорода были окислены многие газы, основной составной частью атмосферы стал азот благодаря своей химической инертности. Изменился состав воды, в Мировом океане начала действовать система гидрокарбонат-карбонатного равновесия.

Третий этап по своей протяженности уступает двум первым. Его начало отстоит от нашего времени на 570—600 млн. лет. На протяжении его геохимические условия, состав атмосферы и океана были близки современному. Этот этап, называемый фанерозоем, характеризуется ускоренным развитием форм высокоорганизованной жизни. Он подразделяется на три части: эру древней жизни (палеозой — от 560 до 240 млн. лет назад), эру средней жизни (мезозой — от 240 до 67 млн. лет назад) и эру новой жизни (кайнозой — от 67 млн. лет назад до наших дней). К началу фанерозоя формы жизни уже достигли высокого развития, но находились только в море. Около 450 млн. лет назад появились первые позвоночные, а спустя 50 млн. лет начали освоение суши растительные организмы.

Эволюция животных и растений, эволюция биоценозов, шла сложным путем. Взлеты жизни прерывались длительными эпохами иссушения. Эра древней жизни сменилась мезозойской эрой с новыми лесами, населенными гигантскими рептилиями, эпохой появления птиц, а затем и млекопитающих.

Вся геологическая история, все ее этапы связаны с существованием Мирового океана. Многочисленные факты свидетельствуют, что именно океан был средой, где возникли и развивались первые формы животной и растительной жизни. Нам известно абсолютное время возникновения и вымирания крупных групп живых организмов. Правда, все изученные мощные толщи осадочных пород располагались в пределах континентального типа земной коры. Строго говоря, изучались осадки древних морей, а дно океанов оставалось недоступным.

Ученые предполагали, что впадины океанов — древнейшие участки земной коры, и уж если в пределах современной суши имеются осадки древних морей, то осадки такого и еще более древнего возраста обязательно должны быть на дне океанов. Особенно древним представлялось дно Тихого океана. Некоторые ученые даже полагали, что гигантская впадина Тихого океана — образование догеологическое, которое возникло в результате отрыва части земного вещества под воздействием проходившей кометы. Из оторвавшейся массы образовался спутник Земли — Луна, а на месте отрыва как огромный шрам осталась впадина, занимающая почти треть поверхности планеты.

До последнего времени было неизвестно, что кроется на дне океанов. Летом 1968 г. начался смелый технический эксперимент, вполне достойный века научно-технической революции. Со специально оборудованных судов через толщу воды в 4—5 км было начато бурение дна океанов, в первую очередь Атлантического и Тихого. Результаты этих работ оказались столь значительными и неожиданными, что вызвали смятение в научном мире. Оказалось, что осадки на дне океанов очень молодые (конечно, в геологическом смысле). Их возраст не превышает 150 млн. лет, и залегают они на базальтах, имеющих такой же возраст. Трудно было в это поверить, но тысячи скважин, пробуренных поперек океанов, поднятые колонки осадков и подстилающих базальтов неопровержимо свидетельствовали о реальности открытия. Американский океанолог Э. Буллард назвал это великим парадоксом геологии. Действительно, если Мировой океан существовал всю геологическую историю, то почему в современных океанах на дне нет осадков древнее 150 млн. лет и очень мало осадков старше 80 млн. лет?

Возможное объяснение заключается в том, что дно Мирового океана моложе, чем сам океан. Была выдвинута гипотеза о раздвижении океанов по обе стороны срединно-океанических хребтов. При этом выплавленные из верхней мантии базальты застывают, образуя сравнительно тонкую океаническую кору. Чем ближе к срединно-океаническому хребту участка дна, тем «моложе» базальты, подстилающие рыхлые океанические осадки. Скорость разрастания, скорость образования новой земной коры достигает максимума в области Восточно-Тихоокеанского поднятия — 16 см/год. При такой скорости все дно Тихого океана, ширина которого около 15 тыс. км, могло бы образоваться за 100 млн. лет. Наименьшие скорости установлены в срединном Атлантическом хребте и в одном из хребтов Индийского океана.

Установление закономерностей строения дна океанов породило гипотезу движущихся плит. Согласно этой гипотезе большая часть земной поверхности делится на несколько жестких плит. Они нарастают за счет выплавливающегося базальтового материала из мантии в разломах срединно-океанических хребтов и разрушаются в океанических желобах, «подныривая» под блоки континентальной коры.

В свете последних открытий происхождение Мирового океана можно понять лишь в связи с общим процессом перераспределения химических элементов на поверхности нашей планеты. Образование океана, земной коры и газовой оболочки взаимосвязано. При выплавлении твердого вещества земной коры из мантии выносилось огромное количество паров воды и газов. Если сравнить отношение масс гидросферы и земной коры, то окажется, что вода составляет 6—7% от массы земной коры. Примечательно, что при излиянии базальтов пары воды выделяются примерно в таком же количестве. По мнению некоторых ученых, основной объем Мирового океана сформировался на первом этапе истории Земли, на протяжении 1 млрд. лет. Другие предполагают, что этот процесс был более длительным.

Одновременно между твердым веществом и океаном, океаном и атмосферой постепенно складывались равновесия. Они, как мы видели, не оставались постоянными, а развивались. Здесь еще много геохимических загадок. Например, установлено, что водород неуклонно теряется нашей планетой. Почему это не сказывается на уменьшении объема гидросферы? Может быть, потеря воды компенсируется поступлением из недр Земли, из вещества мантии?

Еще более загадочна проблема неона. Этот элемент содержится на Солнце и звездах примерно в таком же количестве, как кислород, а на Земле его меньше, чем гелия. Можно ли это полностью объяснить химической инертностью неона и его диссипацией, уходом в космическое пространство? Ведь вода с относительной молекулярной массой меньшей, чем относительная атомная масса неона, накапливается на поверхности Земли в свободном состоянии, а неон рассеивается...

## **ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РАБОТА ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА В ОКЕАНЕ**

При знакомстве с геохимией океана впервые осознается огромная, планетарная геохимическая деятельность живых организмов.

«Живое вещество» — термин непривычный. Как можно называть веществом живой организм; ведь это не вещество, а существо? Но чтобы оценить с позиций геохимии деятельность огромного числа живых организмов, населяющих Мировой океан, надо учесть суммарный эффект от деятельности каждого организма по поглощению и связыванию химических элементов. В этом случае все разнообразие морских организмов выступает как единый, мощный геохимический фактор. Наш знаменитый соотечественник, один из замечательных ученых XX в. — Владимир Иванович Вернадский создал особую науку о геохимической роли живых организмов — биогеохимию. Он и ввел в научный лексикон этот термин — «живое вещество», — давно утвердившийся во всем мире.

Как сильно насыщен океан живыми организмами, живым веществом? Мнения по этому поводу самые противоположные. Безбреж-



ная морская гладь, необходимость запастись питьевой водой и провиантом для далеких путешествий породили у мореплавателей XVI—XVIII вв. представления о пустынности океана. Значительные успехи в изучении океана в XX в. способствовали преувеличенной оценке насыщенности моря живыми организмами. В настоящее время имеются данные, позволяющие объективно судить о количестве живого вещества в Мировом океане и о результатах его геохимической работы.

В. И. Вернадский установил, что, чем мельче живой организм, тем больше суммарная масса таких организмов и тем большую геохимическую работу они производят. Действительно, масса крупных позвоночных животных, обитающих в море, резко уступает количеству простейших организмов. Они преимущественно населяют верхние слои океанической воды. Поэтому существует понятие об активном слое океана, т. е. поверхностной толще воды от 0 до 100 м, где плотность живого вещества достигает наибольшего значения.

Поверхностный слой океана содержит огромное количество простейших организмов, как животных, так и растительных. Значение их биологической массы приведено в таблице 15. Среди этого населения особенно важное геохимическое значение имеет группа простейших зеленых растительных организмов, осуществляющих реакцию фотосинтеза, т. е. синтезирующих органическое вещество за счет расщепления молекул воды, откуда заимствуется водород, и поглощение углекислого газа; при этом в качестве физиологического отброса выделяется кислород:

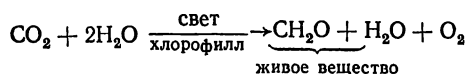


Таблица 15

Биологическая масса и ее ежегодная продукция в океане  
(по А. П. Виноградову, 1967)

Группы организмов	Биомасса, в т		Годовая продукция, в т	
	сырая масса	углерод	сырая масса	углерод
Фитопланктон	1 · 10 <sup>10</sup>	1 · 10 <sup>9</sup>	7 · 10 <sup>11</sup>	7 · 10 <sup>10</sup>
Бактерии	1,4 · 10 <sup>8</sup>	1,4 · 10 <sup>7</sup>	1,4 · 10 <sup>11</sup>	1,4 · 10 <sup>10</sup>
Зоопланктон	1,5 · 10 <sup>10</sup>	1,5 · 10 <sup>9</sup>	5 · 10 <sup>10</sup>	5 · 10 <sup>9</sup>

Поверхностный слой воды представляет наиболее благоприятную среду для фотосинтезирующей деятельности. Мировой океан занимает почти 71% всей поверхности Земли, поэтому две трети достигающей ее солнечной энергии приходится на его долю. Несмотря на это, суммарная годовая продуктивность растительности суши превосходит продуктивность растительных организмов Мирового океана. Это объясняется низкими концентрациями элементов питания в морской воде. Согласно подсчетам различных ученых,

растительная масса (фитомасса) океана составляет от 0,2 до 2 млрд. т сухого органического вещества. Эта масса по планетарным масштабам небольшая. Она сильно уступает содержанию некоторых химических элементов, растворенных в воде. Так, например, количество растворенного в Мировом океане натрия составляет 14 000 000 млрд. т, стронция — 11 000 млрд. т, фтора — 1800 млрд. т и т. д. Но в отличие от растворенных химических элементов организмы являются непрерывно действующими геохимическими микролабораториями. Характерной особенностью планктонных организмов океана является короткий цикл их жизни, быстрое воспроизводство. Так, например, фитопланктон, имеющий массу  $1 \cdot 10^{10}$  т (или около  $2 \cdot 10^8$  т сухого органического вещества), воспроизводит в год примерно в 100—300 раз большую массу. Живое вещество продельывает огромную геохимическую работу. Организмы избирательно поглощают определенные химические элементы и после отмирания выводят в осадок такие элементы, которые не могут осесть по законам химии благодаря своей низкой концентрации. Так образуются огромные массы осадков карбонатов кальция и магния, некристаллического оксида кремния и т. д., о чем говорилось раньше.

Хотя морская вода представляет собой очень разбавленный раствор, простейшие организмы легко извлекают из нее химические элементы, концентрируя их. Морская растительность в целом остается при сжигании значительно больше золы, чем наземная. Содержание химических элементов, образующих эолу, в морских растениях в среднем около 20%. Не удивительно, что некоторые химические элементы, накапливающиеся в море, были впервые обнаружены не в воде, а в растениях. Так, например, иод был в 1811 г. случайно открыт французским фармацевтом Б. Куртуа, который имел небольшое предприятие по переработке золы растений в селитру. Эта случайность геохимически оправдана: иод концентрируется в водорослях в несколько тысяч раз больше по сравнению с водой. Бром также был открыт в золе растений. В морской растительности очень сильно концентрируются также марганец, алюминий, медь, титан, ванадий, цинк и многие другие металлы. По данным советских ученых Н. П. Базилевич и Л. Е. Родина, в фитомассе океана содержится 8 млн. т азота и 36 млн. т других химических элементов.

Как ни велика аккумулятивная деятельность океанического планктона, еще более важное значение имеет его фотосинтетическая деятельность. В активном поверхностном слое океана происходит генерация свободного кислорода в результате фотосинтеза. Хотя на эту реакцию используется не более 0,05% энергии поступающего солнечного света, активный слой буквально пересыщен кислородом. Пузырьки этого газа часто покрывают поверхность водорослей. Фотосинтез в океане долгое время (до появления континентальной растительности) служил главным источником свободного кислорода на нашей планете. Учитывая быструю оборачиваемость

массы фитопланктона, нетрудно представить его геохимическую продуктивность. По расчетам советского геохимика О. П. Добродеева, фитопланктон Мирового океана продуцирует в год около 60 млрд. т свободного кислорода. Если же учесть, что в живом организме основная масса приходится на долю воды, то можно заключить, что вся вода Мирового океана в течение нескольких миллионов лет проходит через крошечные организмы планктона. Теперь мы можем полностью оценить слова В. И. Вернадского: «Живое вещество есть самая мощная геологическая сила биосферы, растущая с ходом времени».

Столь велико значение живого вещества для нашей планеты, что невозможно не затронуть проблему возникновения жизни. На самом древнем этапе истории Земли жизни не было, во всяком случае, ее следов не сохранилось. Наиболее древние формы жизни, обнаруженные к настоящему времени, — это остатки фитопланктона некогда существовавшего океана. На юге Африки в отложениях, возраст которых насчитывает 3—3,5 млрд. лет, найдены остатки синне-зеленых водорослей. Некоторые ученые не исключали возможности занесения древних форм жизни из космоса на Землю с метеоритами. Но более вероятно, что жизнь возникла на нашей планете.

В ранний период существования Земли, когда газовая оболочка была мало мощной, а озонового слоя в ней не было, поверхность планеты подвергалась интенсивной солнечной радиации. При этом из соединений типа  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д. могли, так же как и в метеоритах, возникнуть сложные органические соединения.

Первые простейшие организмы, вероятно, появились в океанической воде, самый поверхностный слой которой защищал их от губительных ультрафиолетовых лучей Солнца. В этих условиях развивались простейшие организмы с ферментативным механизмом питания. На протяжении их эволюции сложился процесс биохимического расщепления воды с освобождением кислорода в качестве продукта метаболизма. Прогрессирующее поступление кислорода в результате фотосинтеза повлекло за собой глубокое изменение всей геохимии наружной части планеты. Начала изменяться атмосфера, соответственно менялся состав вод океана. Химические элементы, которые усиленно мигрировали с водами суши в океан (в первую очередь такой распространенный элемент, как железо), потеряли свою подвижность в результате окисления. Изменилась направленность процессов выветривания и, следовательно, состав выноса рек и донных отложений океана. Таковы результаты геохимической деятельности живого вещества.

# ЖИВОЕ ВЕЩЕСТВО И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ

История большинства химических элементов в земной коре характеризуется... круговыми процессами.

В. И. Вернадский

## ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ РАСТЕНИЙ В ЦИФРАХ

Долгое время ученые не могли должным образом оценить планетарное значение живых организмов. Лишь только в текущем столетии благодаря трудам В. И. Вернадского и его последователей была выявлена исключительно важная роль проявления жизни для формирования наружных оболочек нашей планеты.

Главной геохимической особенностью живого вещества является энергичная миграция атомов в его составе. Срок жизни живого организма ничтожен в масштабе геологического времени. За тот срок, который необходим для выветривания кубометра гранита, миллионы поколений живых организмов совершат свой жизненный цикл, захватят атомы определенных химических элементов и отомрут, образовав органическое вещество. Поэтому простое сопоставление среднего состава горных пород и живых организмов не совсем правильно, так как при этом не учитывается скорость миграции атомов в живом веществе. Это можно пояснить следующим примером. По наблюдениям Ч. Дарвина, в центральных районах Англии на 1 га почвы содержится около 140 тыс. экземпляров дождевых червей, общая масса которых составляет около полутонны. Содержание в почве какого-либо обломочного минерала, например роговой обманки, на 1 га значительно больше, порядка нескольких тонн. Однако масса минерала остается постоянной, а дождевые черви все время нарождаются и умирают, а пока живут — питаются, заглатывая почву. За год полтонны дождевых червей пропускают через свой организм около 10 т почвенной массы. Значит, через несколько десятков лет дождевые черви переработают значительно большую массу почвы, чем в ней содержится роговой обманки.

Подобно дождевым червям, пропускающим через свои организмы всю почву, в которой они обитают, живое вещество пропускает через себя атомы элементов земной коры, гидросферы и атмосферы.

При этом происходит закономерная сортировка атомов, дифференциация химических элементов. Эта деятельность живого вещества осуществляется как на суше, так и в море. О геохимической работе живого вещества в Мировом океане говорилось в предыдущей главе. Каков же вклад в геохимию Земли живых организмов, населяющих сушу?

Для ответа на этот вопрос прежде всего необходимо установить массу живого вещества на континентах. Общее ее количество складывается тремя главными группами организмов: во-первых, фитомассой, образованной высшими растениями, во-вторых, зоомассой, охватывающей всех наземных животных, и, в-третьих, массой микроорганизмов. Основное значение имеет фитомасса, которую советский геохимик-почвовед Н. И. Базилевич оценивает в 2,5 триллиарда тонн (в пересчете на сухое вещество). Суммарная масса животных и микроорганизмов значительно меньше, около нескольких миллиардов тонн каждой из указанных групп. Таким образом, масса животных и микроорганизмов, вместе взятых, не превышает 1% от массы растительности. Именно высшие растения определяют масштабы биологической миграции химических элементов на суше.

Живые организмы состоят в основном из воды и органического вещества. Количество воды в организмах и их остатках непостоянно, меняется в зависимости от внешних условий. Поэтому единичей измерения динамики биологической массы служит масса обезвоженного, сухого органического вещества, отнесенная к площади (обычно ц/га). Чтобы дать количественную оценку геохимической деятельности высших растений, ученые применяют следующие особые показатели, измеряемые в центнерах на 1 га или в тоннах на 1 км<sup>2</sup>:

1) биомасса (фитомасса) — общее количество живого органического вещества растительных сообществ;

2) годовой прирост — масса органического вещества, нарастающая в подземных и наземных частях растений в течение года;

3) опад — количество ежегодно отмирающего органического вещества;

4) мертвое органическое вещество — сохранившиеся от разложения продукты опада, залегающие на поверхности почвы.

Высшие растения являются мощным генератором органического вещества. Растительность суши синтезирует около 170 млрд. т сухого вещества ежегодно. Конечно, разные типы растительности обладают неодинаковой продуктивностью. В таблице 16 приведены данные, характеризующие динамику органического вещества в основных типах растительности земного шара.

Как видно из приведенных данных, наибольшее количество органического вещества содержится в лесных сообществах. Фитомасса лесов умеренного климата измеряется величиной 1—4 тыс. ц/га. Еще больше фитомасса тропических лесов. Например, в Бразилии есть леса, на каждом гектаре которых содержится до

17 тыс. ц/га органического вещества. Фитомасса травянистой растительности значительно меньше. В наших черноземных степях содержится 250 ц/га органического вещества, в сухих степях Казахстана—около 100 ц/га, а масса растительности закаспийских пустынь составляет всего несколько десятков центнеров на 1 га.

Таблица 16

Показатели биологической продуктивности основных типов растительности  
(по Л. Е. Родину и Н. И. Базилевич, 1965)

Типы растительности	Биомасса, ц/га	Прирост, ц/га	Опад, ц/га	Лесная подстилка (или степной войлок), ц/га
Арктические тундры	50	10	10	35
Кустарничковые тундры	28)	25	24	835
Ельники северной тайги	1000	45	35	300
Ельники южной тайги	3300	85	55	350
Дубравы	4000	90	65	150
Степи луговые (остепненные луга)	250	137	137	120
Сухие степи	100	42	42	15
Пустыни полукустарничковые	43	12	12	—
Саванны (Гана)	666	120	115	13
Вечно влажные тропические леса	5000	325	250	20

Значение биомассы не дает представления о продуктивности типов растительности. Для этого необходимы показатели годового прироста, т. е. ежегодной продукции растительности. Прямой пропорциональности между фитомассой и годовым приростом нет. Правда, максимальный прирост связан с самой обильной фитомассой (во влажных тропических лесах), но на втором месте находятся не леса умеренного климата, как можно было бы ожидать по фитомассе, а наши черноземные степи. В них прирост составляет больше половины фитомассы.

Третий показатель — опад, т. е. значение ежегодно отмирающего растительного материала. Количества органического вещества, заключенного в опаде и в годовом приросте, очень близки. Эти два показателя характеризуют синтез и отмирание живого растительного вещества на протяжении года.

Отношение опада к фитомассе показывает, насколько прочно данный тип растительности удерживает органическое вещество. Установлено, что наиболее прочно оно удерживается в лесах умеренного климата. Так, например, в таежных еловых лесах на опад расходуется всего только от 2 до 4% органического вещества фитомассы, в дубравах — около 1,5%. Во влажных тропических лесах в опад уходит значительно больше — 5%, а в степях ежегодно отмирает почти все органическое вещество фитомассы.

Дальнейшая эволюция отмершего растительного материала в разных биоценозах неодинакова. Опад в тропических лесах быстро

разрушается, а в лесах умеренного климата не успевает полностью перерабатываться. Поэтому под покровом этих лесов на почве лежит значительное количество (300—350 ц/га) мертвого органического вещества, так называемая лесная подстилка. В тропиках эта цифра в десятки раз меньше. В степях масса мертвого органического вещества, которое называется степным войлоком, уменьшается с ростом сухости климата.

Если бы отмирающие части растений не разрушались, то уже через 100 лет масса мертвого органического вещества могла бы превысить массу фитомассы самых густых лесов. В этом случае вся растительность оказалась бы погребенной под продуктами опада. Этого не происходит вследствие энергичного микробиологического разрушения растительных остатков. Отношение массы мертвого органического вещества (лесной подстилки, степного войлока, торфа) к массе опада отражает интенсивность этого процесса. Очень замедленное преобразование опада происходит в северной тайге и тундре (отношение около 10 и более), умеренное преобразование, соответствующее отношению 1—4, происходит в наших широколиственных лесах и степях. Очень интенсивно процесс преобразования продуктов опада протекает в тропиках (отношение менее 1).

Наиболее важной стороной геохимической деятельности растений является перераспределение газов на поверхности Земли. Как известно, органическое вещество образуется в результате фотосинтеза, совершающегося в зеленых растениях. Общая схема этого сложного процесса приведена на странице 104. Синтезирование органического вещества сопровождается выделением в атмосферу кислорода. Принимая среднее содержание углерода в органическом веществе растительности равным 40% от массы сухого материала и учитывая, что связывание 1 г углерода в процессе фотосинтеза сопровождается выделением 2,7 г кислорода, можно ориентировочно рассчитать продуцирование кислорода основными типами растительности. При этом следует учитывать, что часть синтезированного органического вещества «сгорает», окисляется и разрушается в результате дыхания растений. Можно считать, что на это расходуются около 15% прироста органического вещества. Расчеты приведены в таблице 17.

Каково же соотношение геохимической деятельности растительности суши и океана? Площадь суши составляет лишь  $\frac{1}{3}$  поверхности нашей планеты, все остальное покрыто водами Мирового океана, но масса растительности суши неизмеримо больше. По данным Н. И. Базилевич, фитомасса суши равна  $2,4 \cdot 10^{12}$  т, а океана — в десять тысяч раз меньше. Кроме того, на суше находится около  $4 \cdot 10^{11}$  т мертвого органического вещества в виде лесной подстилки, степного войлока и торфа. Однако разница в продуктивности наземных и океанических растений не столь уж велика. По мнению указанного исследователя, годовая продукция органического вещества (в пересчете на сухую массу) на Земле равна

## Продуцирование кислорода в распространенных биоценозах суши

Типы растительности	Содержание углерода в приросте (40%), ц/га	Расход углерода на дыхание (15%), ц/га	Продуцирование кислорода		
			в расчете на фактический прирост, ц/га	с учетом расхода на дыхание	
				ц/га	тыс. м <sup>3</sup> /га
Арктические тундры	4,0	0,6	10,8	12,4	0,87
Кустарничковые тундры	10,0	1,5	27,0	31,1	2,18
Ельники северной тайги	18,0	2,7	48,6	55,9	3,91
Ельники южной тайги	34,0	5,1	91,8	105,6	7,39
Дубравы	36,0	5,4	97,2	111,8	7,38
Степи луговые	54,8	8,2	148,6	170,1	11,91
Степи сухие	16,8	2,5	45,4	52,1	3,65
Пустыни полукустарничковые	4,8	0,7	13,0	14,9	1,04
Саванны	48,0	7,2	129,6	149,0	10,43
Постоянно влажные тропические леса	130,0	19,5	351,0	403,7	28,26

232,5 млрд. т. При этом 74% продуцируется наземной растительностью, а остальные 26% — растительными организмами моря, преимущественно планктоном.

Исходя из этих цифр, можно считать, что в годовой продукции органического вещества содержится 93 млрд. т углерода (40% от суммарной годовой продукции). В процессе связывания этого количества в органическое вещество будет введено в атмосферу 251,1 млрд. т свободного кислорода. Если же учесть 15%, которые расходуются на физиологические потребности растений, то эта величина возрастет до 288,8 млрд. т.

Обмен газов в системе живое вещество → атмосфера → живое вещество имеет циклический характер. Растения не могут синтезировать органическое вещество, если в воздухе не будет углекислого газа. По реакции фотосинтеза для выделения определенного объема кислорода требуется поглощение такого же объема углекислого газа. Основная его масса на суше образуется в результате различных процессов разложения органического вещества. Это происходит благодаря деятельности низших растений, главным образом микроорганизмов. Почвенные грибы в зависимости от скорости роста выделяют от 200 до 2000 см<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> на 1 г их сухой массы. Немало углекислого газа выделяют бактерии, которые в пересчете на живую массу дышат в 200 раз более интенсивнее, чем человек. Углекислый газ выделяется корнями растений и многочисленными животными организмами. В результате процессов разложения органического вещества в лесах умеренного климата с 1 га почвы в течение года выделяется 70—80 ц, в черноземных степях и лесостепи — около 150 ц, в сухих степях 2,0—2,5 ц углекислого газа. Таким образом, значительная часть этого газа возвращается в атмосферу, чтобы снова быть вовлеченной в эту реакцию.



## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Одно из замечательных открытий геохимии заключается в установлении того, что движение многих химических элементов осуществляется циклически. Именно эти элементы слагают земную кору, жидкую и газовую оболочки нашей планеты. Их круговая миграция может происходить на ограниченном пространстве и на протяжении небольших отрезков времени и может охватывать всю наружную часть планеты и огромные периоды. При этом малые круговые движения входят в более крупные, которые в своей совокупности складываются в колоссальные геохимические циклы. Их нельзя представлять как круговые процессы, замкнутые в непроницаемых границах. Они тесно связаны с окружающей средой. Огромное число атомов непрерывно вовлекается в эти миграционные потоки и свободно выходит из них.

История углерода дает нам один из наиболее ярких примеров циклической миграции. В первую очередь обращает на себя внимание миграция углерода в системе атмосфера → живое вещество. Исходя из данных о годовом приросте органического вещества — 60,0 млрд. т в океане и 172,5 млрд. т на суше, можно считать, что в океане связывается 24, а на суше 69 млрд. т углерода из углекислого газа. Количество поглощенного углерода компенсируется выделением углекислого газа в результате разрушения органических остатков. Однако некоторая часть растительных остатков не разрушается до углекислого газа, а находится в виде мертвого органического вещества. Таким образом, круговая миграция углерода в системе атмосфера ⇌ живое вещество не сбалансирована, углекислого газа поглощается больше, чем выделяется. Но она компенсируется другим путем.

Круговое движение углерода между живым веществом и атмосферой связано с другой круговой миграцией этого элемента в системе гидросфера ⇌ атмосфера. Весьма значительное количество углекислого газа растворяется в морских водах. Содержание его в атмосфере, как мы знаем, регулируется карбонат-гидрокарбонатным равновесием в водах Мирового океана. Углерод углекислого газа, растворенного в океане, через некоторое время может оказаться в атмосфере, откуда он будет поглощен растительностью и войдет в биологический круговорот. В то же время углерод живого вещества после его отмирания и разложения выделится в составе углекислого газа, который может быть растворен в океанической воде. В итоге происходит совмещение двух круговых процессов движения углерода.

Основываясь на данных советских и зарубежных ученых (акад. А. П. Виноградов, Н. И. Базилевич, Б. Болин), можно рассчитать распределение углерода на поверхности нашей планеты (табл. 18).

Анализируя цифры таблицы 18, можно обнаружить неожиданные факты. Оказывается, основная масса углерода на поверхности Земли сосредоточена не в растениях и животных, а в углекислом

Распределение углерода на поверхности Земли

Объект	Количество углерода, в млрд. т
СО <sub>2</sub> в атмосфере	700
Суша:	
живое вещество	960,0
мертвое органическое вещество на поверхности почвы	160,0
почвенный гумус	960,0
	2080
Мировой океан:	
живое вещество	2,5
СО <sub>2</sub> , растворенный в морской воде	36 000,0
органическое вещество, растворенное в морской воде	4 000,0
органическое вещество в осадках на дне морей	30,0
	40032,5
<i>Суммарное количество углерода</i>	42 812,5

газе. Большая часть этого газа находится не в газовой оболочке, где присутствует лишь около 2% всего его количества, а растворена в воде. Второе место занимает органическое вещество, растворенное в морской воде. Именно с этими двумя формами нахождения углерода, которым мы обычно не придаем большого значения, связана основная масса углерода на поверхности планеты. Значительно меньше, чем в океане, углерода на суше. Интересно, что этого элемента в мертвом органическом веществе, находящемся на поверхности почвы и, главное, в ней самой, значительно больше, чем в живых организмах. И последний характерный штрих геохимии углерода: живого вещества в Мировом океане несравнимо меньше, чем на суше. Количество углерода во всех морских организмах составляет примерно 0,25% от углерода живых организмов суши.

Мощной движущей силой миграции углерода служит живое вещество. В результате фотосинтеза зеленые организмы поглощают углерод углекислого газа, связывают его в органическое вещество и вовлекают в сложную миграцию. Как быстро осуществляется эта миграция? Можно рассчитать время, на протяжении которого происходит полный оборот всего количества углерода, находящегося в углекислом газе. Для этого мы должны знать, сколько элемента захватывается годовой продукцией живого вещества. Масса этой продукции близка к 930 млрд. т. В первом приближении можно считать, что в живом веществе содержится 25% органического вещества, а остальные 75% приходятся на слабо связанную воду. Масса сухого органического вещества, ежегодно создаваемого фотосинтезирующими организмами, составляет 232 млрд. т. В этом веществе около 40% его приходится на углерод. Живые организмы в год связывают углерода 69 млрд. т на суше, в морях и океанах — 24 млрд. т, т. е. всего 93 млрд. т. Из данных таблицы 18 можно

определить, что общее содержание углерода во всей массе углекислого газа, находящегося в атмосфере и океане, равно 36 700 млрд. т. Разделим это количество на количество углерода, которое растения ежегодно связывают в органическое вещество, извлекая его из углекислого газа. В результате определим время, за которое органическое вещество может связать весь углерод из углекислого газа:

$$36\,700 : 93 \approx 394,6 \text{ (года)}$$

Таким образом, за 350—400 лет весь углерод углекислого газа, имеющегося на поверхности Земли, совершает полный оборот благодаря фотосинтезирующей деятельности растений.

Миграционный цикл углерода на поверхности Земли в свою очередь входит в еще больший, который распространяется на глубинные части земной коры и протекает за очень большой интервал времени. Чтобы разобраться в этом, вернемся к данным таблицы 18. Углерод, присутствующий в составе углекислого газа в атмосфере и гидросфере, в составе живого вещества и продуктах его распада на суше и в океане, находится в очень подвижном состоянии. Но с течением времени часть элемента медленно, но неотвратно переходит в состояние длительной геохимической неподвижности. Огромные массы углекислого газа прочно связываются в форме мощных толщ карбонатных пород (известняков, доломитов, мергелей), которые сохраняются сотни миллионов лет. Некоторая часть мертвого органического вещества также захороняется в морских отложениях. За год эта цифра достигает  $5,18 \cdot 10^6$  т (по В. А. Успенскому). В основном это мельчайшие частицы, рассеянные в толще осадочных отложений. Однако суммарное значение такого рассеянного органического вещества очень велико. Достаточно отметить, что количество углерода в этом веществе в несколько сотен раз превышает содержание углерода во всех залежах каменных углей, углистых сланцев и нефти.

Учитывая вышеизложенное, можно предполагать, что количество углерода на поверхности Земли должно убывать. Этот элемент, находясь в составе карбонатных отложений и погребенного органического вещества, уже не может мигрировать в системе суша  $\rightleftharpoons$  атмосфера  $\rightleftharpoons$  океан и тем более принимать участие в биологическом круговороте. Так как углерод — основа органического вещества, из которого состоят живые организмы, то должно было бы происходить постепенное сокращение воспроизводства живых организмов, а затем и полное прекращение жизни на нашей планете. К счастью, в действительности этого нет. Данные геологии и биологии неопровержимо свидетельствуют не об угнетении, а о развитии и распространении жизни на Земле. Следовательно, мы должны предположить, что углерод постоянно поступает на поверхность планеты и геохимически подвижные формы этого элемента поддерживаются на необходимом уровне.

Как же это происходит? Чтобы разрешить эту сложную проблему, известный советский геохимик А. Б. Ронов проделал

следующую работу. Он определил объемы всех типов осадочных горных пород и рассчитал массы захороненного органического вещества и углекислого газа, связанного в карбонатных породах. Одновременно он установил объем вулканических лав, которые изливались в те периоды, когда отлагались осадки. В результате были обнаружены очень интересные факты.

Оказалось, что на протяжении более чем полумиллиарда лет в осадочных отложениях было погребено  $71,3 \cdot 10^{15}$  т углерода, связанного в составе карбонатов, и  $9,1 \cdot 10^{15}$  т — в органическом веществе. А. Б. Ронов установил, что содержание углерода в осадочной толще неуклонно увеличивалось с течением времени. В целом погребено углерода почти в 2000 раз больше, чем сумма его подвижных форм в настоящее время.

Весьма примечателен факт присутствия рассеянного органического вещества в древних отложениях. Углерод для синтеза этого вещества растения могли использовать только из углекислого газа. Следовательно, на протяжении огромного интервала времени содержание этого газа в атмосфере и океане поддерживалось на относительно постоянном уровне, несмотря на непрерывный выход углерода из подвижного состояния на поверхности Земли. Каков же источник, за счет которого все время пополнялся углекислый газ, необходимый для построения органического вещества и образования мощных толщ карбонатных отложений?

Если сопоставить массы оксида углерода (IV), связанного в карбонатных толщах, и углерода, содержащегося в захороненном органическом веществе, с объемами вулканических горных пород, то нельзя не заметить совпадения. В те эпохи, когда происходили бурные извержения вулканов и изливалось огромное количество раскаленной лавы, отлагалось особенно много карбонатных пород и органического вещества (рис. 13). По-видимому, объем вулканических лав отражает интенсивность выноса газов из земных недр: чем больше вулканических извержений, тем больше изливалось лавы и выделялось газов. Изучая геохимию углерода, можно убедиться в том, какое важное значение для развития жизни имеют процессы, совершающиеся в недрах планеты.

Таким образом, круговое движение углерода на поверхности Земли — не замкнутый процесс. В него все время включаются массы, выносимые в виде оксида углерода (IV) из глубин земной коры, и большие количества этого элемента выводятся из кругообращения в виде карбонатов и органического вещества в осадочных породах.

Захоронение углерода в толщах осадочных горных пород прерывает его миграцию на поверхности Земли в системе живое вещество → атмосфера → Мировой океан, но не означает неподвижность элемента в дальнейшем. В глубоко прогибающихся участках земной коры карбонатные отложения попадают в условия высоких давлений и температур. Там происходит диссоциация карбонатов, и освободившийся оксид углерода (IV) с горячими водами и газовыми

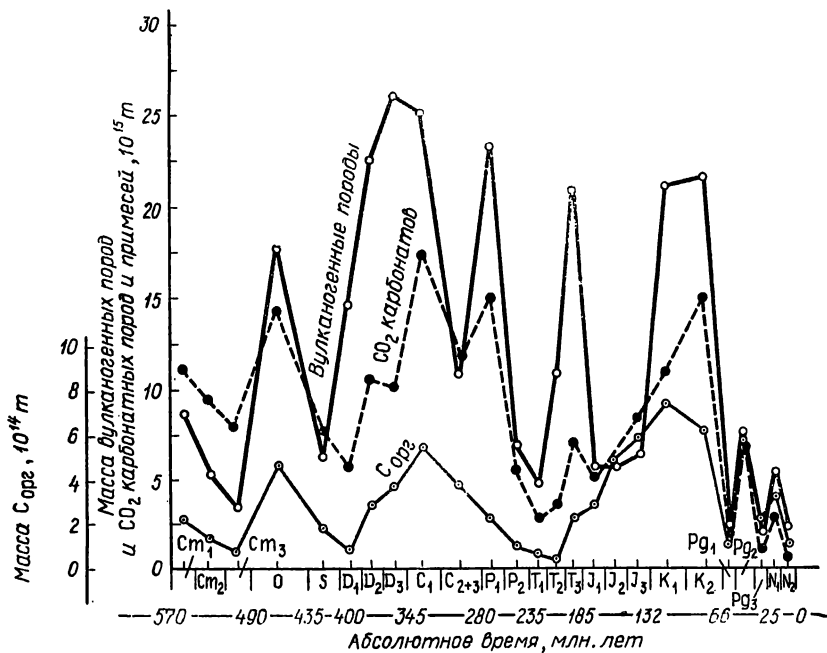


Рис. 13. Изменение во времени массы вулканических пород, суммарной массы  $\text{CO}_2$  карбонатных пород и массы органического углерода ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ), погребенного в осадочных толщах континентов (по А. Б. Ронову).

струями выходит на поверхность, пополняя углерод, находящийся в подвижном состоянии. Освобождение оксида углерода (IV) происходит и в том случае, если карбонатные породы в результате горообразовательных процессов оказываются на поверхности суши, где они подвергаются выветриванию и растворению. Таким образом, миграция углерода по незамкнутым кругооборотам, охватывающим неодинаковые интервалы времени и пространства, сливается в огромный геохимический цикл, пронизывающий всю земную кору, водную и газовую оболочки Земли. Основной движущей силой этого цикла является геохимическая деятельность живого вещества.

Еще более отчетливо проявляется ведущая роль живого вещества в геохимическом цикле кислорода. Этот элемент обладает очень высокой химической активностью и не обнаружен в недрах Земли в свободном состоянии. Основная масса кислорода находится в земной коре, где он преимущественно связан с кремнием и алюминием. Легкоплавкие оксиды этих элементов, по-видимому, были выплавлены из вещества мантии. Если проследить эволюцию вещества Земли, то хорошо заметно постепенное накопление кислорода. Так, например, в исходном веществе планеты, за которое можно принять каменные метеориты (хондриты), среднее содержание

кислорода 35,0%, в веществе верхней мантии (дуниты и др. ультраосновные породы) — 42,5%, в базальтах, слагающих нижнюю часть земной коры, — 43,5%, в гранитоидах, составляющих верхнюю часть коры континентов, — 48,7%.

В процессе отвердевания магмы образуются кристаллохимические структуры, основой которых являются группы из четырех атомов кислорода, окружающих ион кремния или алюминия. Глубинные горные породы, обнажаясь на суше, подвергаются процессам гипергенеза. Под воздействием этих процессов структура минералов перестраивается, происходит изменение координации ионов кислорода и алюминия. В результате этого гипергенные алюмосиликаты аккумулируют солнечную энергию. Поступая в глубинные части земной коры, они подвергаются перекристаллизации. Предполагается, что в этом процессе аккумулированная энергия освобождается. Таким образом, циклическая миграция кислорода в земной коре играет важную роль в обмене энергии между глубинными ее частями и поверхностью, получающей солнечную радиацию.

Благодаря высокой активности иона кислорода химические реакции, приводящие к его выделению в свободном состоянии, в земной коре не характерны. Известна лишь одна биохимическая реакция — фотосинтез, в процессе которой разлагается вода и кислород, входящий в ее состав, выделяется в виде газа. Несмотря на то что свободный кислород составляет менее 0,0001 общего количества этого элемента в земной коре, его значение трудно переоценить. Исходя из массы синтезированного на протяжении года органического вещества (с учетом 15%, потраченных на процесс дыхания), можно заключить, что ежегодное продуцирование кислорода зеленой растительностью планеты составляет  $300 \cdot 10^9$  т. Около  $\frac{3}{4}$  этого количества выделяется растительностью суши и лишь немногим более  $\frac{1}{4}$  — фотосинтезирующими организмами Мирового океана.

Расчет полного прохождения всего кислорода атмосферы через систему биологического круговорота можно представить следующим образом. Масса атмосферы равна  $5,27 \cdot 10^{15}$  т. На долю кислорода приходится 23,3%. Следовательно, кислорода в газовой оболочке Земли около 1 200 000 млрд. т. Растения в процессе фотосинтеза ежегодно выделяют примерно 300 млрд. т. Таким образом, фотосинтезирующие организмы могли бы за 4 тыс. лет обеспечить существующее количество кислорода. Но мы знаем, что жизнь существует на Земле не тысячи лет, а в миллион раз больше. Почему же так мало кислорода в атмосфере, почему она полностью не состоит из этого газа?

Чтобы ответить на очередной вопрос, который ставит перед нами геохимия, вспомним, что главное в планетарной геохимической деятельности живого вещества — бесконечный круговорот, слагающийся из синтеза и разложения органического вещества. При полном его разложении весь кислород, выделившийся при фотосинте-

зе, будет израсходован. Следовательно, при полном разложении годового прироста количество свободного кислорода на Земле не может увеличиться. Поэтому удивляться приходится не тому, что этого газа мало, а тому, что его так много в атмосфере. Тем не менее данные геологии свидетельствуют, что на протяжении 3—3,5 млрд. лет происходило постепенное накопление свободного кислорода на поверхности нашей планеты. Объяснение этому может быть только одно: по-видимому, часть органического вещества не разлагалась, и поэтому некоторое количество кислорода, выделившегося при фотосинтезе, все время поступало в атмосферу.

По расчетам А. Б. Ронова, в соответствии с количеством захороненного органического вещества на протяжении 570 млн. лет должно было выделиться  $24,3 \cdot 10^{15}$  т свободного кислорода. В современной атмосфере содержится  $1,2 \cdot 10^{15}$  т этого элемента. Значит, 95% выделившегося кислорода было затрачено на преобразование газовой и водной оболочек, а также верхних слоев земной коры, где были окислены огромные массы железа, марганца, серы и других многовалентных элементов. Недаром В. И. Вернадский писал, что свободный кислород — самый могущественный деятель из всех известных нам химических тел земной коры. Необходимо подчеркнуть, что эта огромная геохимическая работа была произведена только благодаря фотосинтезирующей деятельности зеленых растений.

Свободный кислород присутствует не только в атмосфере. Он содержится в растворенном состоянии в природных водах. По данным А. П. Виноградова, суммарный объем вод морей и океанов равен  $137 \cdot 10^{19}$  л, а в 1 л воды растворено от 2 до 8 см<sup>3</sup> кислорода. Следовательно, в водах Мирового океана находится от 2,7 до 10,9 млн. км<sup>3</sup> растворенного кислорода.

Геохимический цикл кислорода связывает газовую и жидкую оболочки с земной корой. Его основные моменты: выделение свободного кислорода при фотосинтезе, окисление элементов, поступление окисленных соединений в глубокие зоны земной коры и их частичное восстановление, в том числе за счет окисления соединений углерода, вынос  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхность земной коры и вовлечение в реакцию фотосинтеза. Вполне очевидно, что этот цикл возможен исключительно в результате геохимической деятельности живого вещества.

Свободный кислород, будучи порождением жизни, вместе с тем служит одним из основных условий существования многих ее форм. При рассмотрении геохимии углерода мы отметили, что количество захороненного органического вещества постепенно увеличивалось. Следствием этого и было нарастающее обогащение атмосферы кислородом. Это в свою очередь способствовало развитию жизни.

На рисунке 14 схематически показана эволюция химического состава атмосферы и жизни на Земле. Из него видно, что несколько миллиардов лет назад в составе газовой оболочки преобладали аммиак  $\text{NH}_3$ , метан  $\text{CH}_4$  и водород  $\text{H}_2$ . В этих условиях возникли

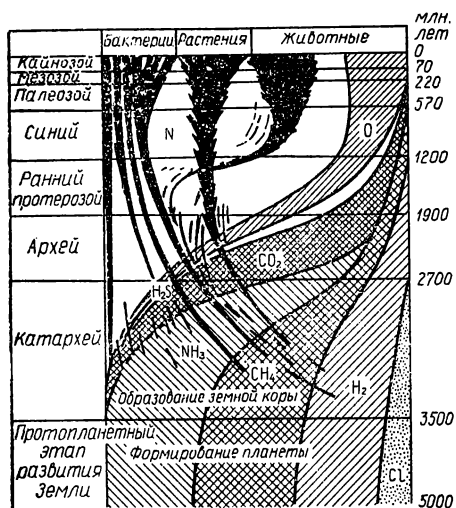


Рис. 14. Эволюция химического состава атмосферы и форм жизни на Земле.

первичные формы жизни. По-видимому, они были представлены так называемыми хемоавтотрофными бактериями, синтезирующими органическое вещество не с помощью энергии Солнца (реакции фотосинтеза), а благодаря использованию энергии химических экзотермических реакций. С появлением фотосинтезирующих организмов состав атмосферы начал изменяться в результате поступления свободного кислорода. За счет окисления аммиака и метана образовывались другие газы — азот, оксид углерода (IV), а затем свободный кислород. Накопление свободного кислорода в атмосфере

обуславливает появление около 2 млрд. лет назад животных организмов, которые сами не создают органическое вещество, а строят свои ткани за счет растительных организмов и используют для этого свободный кислород. Накопление кислорода в атмосфере увеличилось, и это способствовало развитию форм животного мира, появлению все более совершенных организмов. Несмотря на многочисленные «неудачные» варианты (тупиковые, обрывающиеся линии на графике), эволюция развивалась все более активно. Одновременно происходило увеличение кислорода в атмосфере.

Циклическая миграция играет важную роль также в геохимии водорода, главным образом в форме круговоротов воды. Эти процессы имеют разную протяженность — от оборота воды на протяжении суток в результате транспирирующей деятельности одного растения, всасывающего воду и вновь возвращающего ее в атмосферу, до медленного движения огромных масс воды, связывающего земную кору с гидросферой и атмосферой.

Круговорот воды на поверхности Земли складывается из 520 тыс. км<sup>3</sup> выпадающей и такого же количества испаряющейся воды. При этом на континентах выпадает в год 109 000, а испаряется 72 000 км<sup>3</sup>. Разница в 37 000 км<sup>3</sup> и есть значение полного речного стока. С поверхности Мирового океана испаряется воды больше (448 000 км<sup>3</sup>), чем выпадает осадков (411 000 км<sup>3</sup>). Разность покрывается стоком речных вод.

Круговорот воды тесно связан с процессом образования органического вещества. Выделяемый растениями кислород получается при реакции фотосинтеза за счет расщепления воды. Однако на фотосинтез расходуется всего около 1% воды, проходящей из



почвы через растения в атмосферу. Чтобы вырастить центнер пшеницы (в сырой массе), растения должны пропустить через себя не менее 10 000 кг воды. В 100 кг урожая пшеницы будет 75 кг слабосвязанной воды. Высушив зерно в термостате при температуре 101 °С, можно получить совершенно сухое вещество массой около 25 кг. В нем будет содержаться 10 кг углерода и 15 кг усвоенной и преобразованной, вошедшей в структуру растительных тканей воды. Таким образом, в центнере сухого органического вещества содержится 40% углерода, остальное в основном водород и кислород.

Время, необходимое для прохождения всей воды нашей планеты через систему биологического круговорота, можно определить следующим образом. Общее количество воды в наружных оболочках Земли — земной коре, гидросфере, по данным А. П. Виноградова, составляет 1 600 000 000 млрд. т. Количество воды, захватываемое годовой продукцией фотосинтезирующих организмов, — 837 млрд. т. Период полного оборота всей воды в процессе образования живого вещества — 1,9 млн. лет.

Круговые движения воды не ограничиваются поверхностью Земли. Значительное ее количество присутствует в горных породах в виде пленочных и поровых вод. Еще больше воды входит в состав минералов, образующихся в зоне гипергенеза. Все глинистые минералы, оксиды железа и другие распространенные в этой зоне соединения имеют в своем составе воду. Подсчитано, что в 16-километровом слое земной коры содержится примерно 200 млн. км<sup>3</sup> воды. Поступая в глубинные зоны земной коры, связанные формы воды постепенно освобождаются и включаются в метаморфические, магматические и гидротермальные процессы. С вулканическими газами и горячими источниками глубинные воды поступают на поверхность.

## ЧЕМ ПИТАЮТСЯ РАСТЕНИЯ

Растительность почти сплошь покрывает поверхность суши. Только сыпучие пески пустынь и ледяные панцири приполярных территорий лишены зеленого покрова. Несмотря на столь широкое распространение и важную роль растений, процесс их образования долгое время был загадкой. Рост животного происходит за счет использования других организмов: живое из живого. Но дерево, растущее на безжизненном камне, казалось чудом — из неживого вещества образуется цветущее растение.

К началу XIX в. о развитии растений были высказаны самые различные предположения, как правдоподобные, так и фантастические. Однако ни те, ни другие не могли быть доказаны. Самый трудный вопрос, который ставил в тупик и ученых, и практиков, заключался в том, как происходит питание растений. Что берут они из окружающей среды, чтобы построить ткани своего организма?

В настоящее время хорошо известно, что растения в основном состоят из сложных соединений углерода и воды, что в процессе своей жизнедеятельности они выделяют кислород и поглощают углекислый газ. Но двести лет назад этого не знали. Только в конце XVIII в. французский ученый А. Лавуазье обнаружил явление эквивалентного обмена кислорода и углекислого газа растениями и ввел количественный учет в изучении химических реакций. На основании опытов А. Лавуазье, Дж. Пристли и других ученых того времени можно было сделать вывод, что важнейший химический элемент — углерод — растения поглощают из воздуха. Однако такое предположение многим представлялось невероятным. Сама мысль о том, что из воздуха возможно что-либо создать, кроме воздушных замков, казалась абсурдной.

На основании тысячелетнего опыта люди убедились в том, что урожай сельскохозяйственных культур зависит от внесения в почву органических удобрений: навоза, торфа, перегноя. Поэтому стали думать, что растения берут все необходимое для своего роста из почвы. Так как урожай увеличивался по мере возрастания в почве перегноя, то предположили, что растения питаются органическими веществами почвы, так называемым гумусом. Теория гумусового питания растений была широко распространена в начале XIX в.

Правда, помимо органического вещества и воды, в растениях присутствуют минеральные соединения, которые остаются в золе после сгорания растений. Но состав зольных элементов не привлек внимания ученых. Некоторые из них предполагали, что сами растения производят эти элементы в процессе жизнедеятельности.

Таково было состояние науки к 1840 г., когда появилась книга выдающегося немецкого химика Ю. Либиха «Органическая химия в приложении к земледелию и физиологии». Эта книга необычна во многих отношениях. Она посвящена не отдельным вопросам теории и практики сельского хозяйства, хотя они подробно рассматриваются. Речь в ней идет о судьбах стран и народов, о перспективах, которые открываются благодаря разумному вмешательству человека в стихийный круговорот химических элементов. Позже человечество занесет в золотой фонд науки лучшие из работ Ю. Либиха, а К. Маркс в 1867 г. назовет их бессмертной заслугой.

Для разрешения проблемы питания растений Ю. Либих точными методами химического анализа изучил состав основных органов растений и животных, продуктов их жизнедеятельности, почвы. По существу он впервые применил метод сопряженного анализа, широко используемый современной геохимией. Этот метод заключается в том, что анализу подвергается не изолированный организм, а весь комплекс природных образований, с которыми он тесно связан. В первую очередь интерес представляет почва, на которой произрастает растение, и вода, которую оно поглощает.

Ю. Либих доказал, что химические элементы, необходимые для развития растений, поступают двумя путями. Углерод поглощает-

ся из воздуха в составе оксида углерода (IV); при этом растение выделяет равное по объему количество кислорода. Зольные элементы поступают в растворенном состоянии из почвы. Многочисленные химические анализы подтвердили, что растения усваивают вполне определенные химические элементы независимо от состава почвы. Основываясь на твердо установленном факте постоянного присутствия в золе фосфора, калия, железа, кремния, кальция и магния, Ю. Либих сделал вывод о том, что эти элементы не случайные, а необходимые для развития растений. Позже он произвел следующий эксперимент: помещал семена растений в инертную среду — чистый кварцевый песок, куда добавлял только дистиллированную воду, лишенную минеральных солей. Растения, конечно, не развивались, хотя вода, теплота и свет были обеспечены. Так было доказано, что без зольных элементов нормальное развитие растений невозможно.

Растения избирательно поглощают из почвы определенные химические элементы, но их накопление не беспредельно. Значительная часть этих элементов концентрируется в отмирающих органах растений. Под воздействием микроорганизмов они разрушаются, и поглощенные химические элементы освобождаются и вновь захватываются растениями. В результате происходит закономерная миграция зольных элементов в системе почва → растение → почва, получившей название биологического круговорота. Конечно, в этом случае захватываются не все зольные элементы, поступившие в почву с опадом. Одна их часть задерживается в почве в составе нерастворимых соединений, другая — удаляется с фильтрующимися водами. Таким образом, одновременно с круговоротом газов и воды между растительностью, с одной стороны, и атмосферой и гидросферой — с другой, происходит биологический круговорот зольных элементов.

Теоретическое значение работы Ю. Либиха трудно переоценить. Он первый приступил к изучению «великого круговорота» химических элементов в природе и наметил пути решения этой проблемы. Минеральные образования и живые организмы стали рассматриваться не изолированно, а во взаимосвязи. Более ста лет ученые изучают содержание химических элементов в растениях. В результате этого настойчивого труда собран огромный фактический материал, установлены закономерности распределения химических элементов в распространенных растениях. Учитывая биологическую продуктивность основных растительных сообществ, можно определить количество химических элементов, вовлеченных в биологическую миграцию из почвы.

При этом следует учесть, что из почвы растения получают не только зольные элементы, но и азот. При сгорании органического вещества этот элемент не остается в составе золы, а образует газообразные оксиды, уходящие в воздух. Вот почему при оценке миграции питательных веществ, поступающих из почвы в растение, необходимо учитывать как зольные элементы, так и азот, который

остался вне внимания Ю. Либиха. Это была большая ошибка, усугубляющаяся тем, что азот играет исключительно важную роль в живых организмах.

Как видно из данных, приведенных в таблице 19, наибольшее количество азота и зольных элементов содержится в биомассе лес-

Т а б л и ц а 19

Азот и зольные элементы в распространенных типах растительности  
(по Л. Е. Родину и Н. И. Базилевич)

Типы растительности	Содержание в биомассе , в ц/га		Ежегодно захватывается растительностью, в ц/га		Ежегодно возвращается в почву с опадом, в ц/га	
	азота	зольных элементов	азота	зольных элементов		зольных элементов
Арктические тундры	0,81	0,78	0,21	0,17	0,20	0,17
Кустарничковые тундры	4,76	4,25	0,52	0,58	0,51	0,56
Ельники северной тайги	3,50	6,20	0,58	0,60	0,48	0,52
Ельники южной тайги	7,20	19,80	0,41	1,14	0,35	0,85
Дубравы	11,50	46,50	0,95	2,35	0,57	1,98
Степи луговые	2,74	9,09	1,61	5,21	1,61	5,21
Степи сухие	1,03	2,42	0,45	1,16	0,45	1,16
Пустыни полукустарничковые	0,61	1,24	0,18	0,41	0,18	0,41
Постоянно влажные тропические леса	29,40	81,41	4,27	16,02	2,61	12,79

ной растительности. Почти во всех типах растительности сумма зольных элементов в 2—3 раза превышает массу азота. Исключение составляет тундровая растительность, в которой азота и зольных элементов примерно одинаково. Количество оборачивающихся в течение года элементов (т. е. емкость биологического круговорота) наибольшее во влажных тропических лесах, затем — в черноземных степях и широколиственных лесах умеренного климата (в дубравах).

В заключение этого раздела уместно задать вопрос: как велик биологический круговорот в системе почва → растение → почва? Иными словами, сколько азота и зольных элементов вовлекается в этот цикл миграции на протяжении года? Проведенные Н. И. Базилевич подсчеты показали, что масса азота, связанного в биомассе суши, составляет 14 020 млн. т, а зольных элементов — 34 062 млн. т. Это в тысячи раз больше, чем содержится этих элементов в фитопланктоне Мирового океана. Для создания годовой продукции вся растительность суши вовлекает 2 562 млн. т азота и 2 762 млн. т зольных элементов. В биомассе фитопланктона Мирового океана этих элементов в тысячи раз меньше. Однако благодаря

многократному воспроизводству организмов планктона через них на протяжении года проходит элементов больше, чем на суше: азота — 2 762 млн. т, зольных элементов — 12 274 млн. т.

Если вспомнить, что годовой ионный сток со всей суши равен 2 543 млн. т (с. 67), то можно сделать вывод, что суммарный итог геохимической деятельности живых организмов не только не уступает, но превышает водную миграцию. Еще в начале текущего столетия ученые думали, что количество химических элементов, участвующих в циклическом движении между почвой и растительностью, значительно меньше количества элементов, мигрирующих с водами суши в океан. Поэтому биологический круговорот был назван малым, а круговорот элементов между океаном и суши — большим. Имеющиеся факты заставляют пересмотреть это представление. Биологический круговорот оказался не меньше (а может быть, и больше), чем водная миграция.

### **ТРИАДА ПЛОДОРОДИЯ**

Биологический круговорот химических элементов сложился на протяжении многих миллионов лет. Его нарушения вызывают отрицательную реакцию у растений, иногда необратимую. Они могут возникать в результате хозяйственной деятельности людей.

Растения избирательно поглощают из почвы определенные химические элементы. Естественная растительность посредством опада возвращает эти элементы в почву, обеспечивая биологический круговорот. Культурные сельскохозяйственные растения, значительную часть которых увозят с поля в виде урожая, выносят из почвы некоторые химические элементы, притом такие, которые особенно нужны растениям и поэтому вовлекаются в биологический круговорот в большом количестве.

Произведя всесторонний химический анализ злаков, Ю. Либих обнаружил, что именно в зерне накапливается фосфор. Так как фосфора не так много в почве, а зерно вывозят с полей из года в год, то запасы этого элемента постепенно уменьшаются. Как бы медленно этот процесс ни развивался, в конце концов почва будет истощена и урожаи начнут уменьшаться, а качество зерна — ухудшаться. Что можно предпринять для противодействия этому процессу? Прекратить земледелие невозможно, так как сельское хозяйство — основная база продуктов питания. Значит, надо искусственно восполнить убыль химических элементов, восстановить их исходное содержание в почве. Поэтому Ю. Либих пришел к выводу о необходимости внесения в почву минеральных удобрений, состоящих из тех элементов, которые теряются с урожаем. Этот ученый не только теоретически обосновал необходимость применения минеральных удобрений, но также разработал ряд практических рекомендаций и много сделал для организации промышленного производства удобрений.

Все это было ново, смело изложено в доходчивой и образной форме. Не удивительно, что идеи Ю. Либиха вызвали интерес во всем мире, в том числе в России. В самом популярном в 40-е годы журнале «Современник», редактором которого был Н. А. Некрасов, а душой — В. Г. Белинский, печатались об этих идеях статьи. Интерес общественности к минеральным удобрениям был настолько велик, что в Петербурге ставились публичные опыты по их применению.

Сейчас, спустя более ста лет, мы видим, что далеко не все было верно во взглядах Ю. Либиха. Он давал слишком простое объяснение многим сложным процессам. О микробиологической деятельности в то время не было ничего известно, изучение процессов почвообразования еще не начиналось. Он неправильно оценил физиологическую роль некоторых химических элементов, в частности переоценил значение кремния и недооценил роль азота. А между тем убывание азота в обрабатываемой почве происходит весьма энергично. В этом отношении показательные данные для центральных районов США. В фермерских хозяйствах этих районов за 20 лет земледелия содержание азота снизилось на 25%, за следующие 20 лет — на 10% и еще за 10 лет — на 7%. Это еще более быстрая потеря, чем для фосфора. Но любые научные достижения и заблуждения следует воспринимать в связи с общим уровнем развития науки. Для своего времени открытия Ю. Либиха были крупным шагом на пути познания сложного процесса биологического круговорота элементов. Лучшая проверка любой теории заключается в практике. Вывод о необходимости использования минеральных удобрений в земледелии блестяще оправдал себя. С момента широкого использования минеральных удобрений урожаи в странах Западной Европы увеличились вдвое. К двум химическим элементам, о которых пи-

сал Ю. Либих, — фосфору и калию — добавился третий — азот. Эти три элемента оказывали особое влияние на урожайность.

В настоящее время внесение минеральных удобрений является важнейшим приемом повышения урожайности сельскохозяйственных культур. К 1970 г. потребление минеральных удобрений возросло более чем в 5 раз по сравнению с 1945 г. (рис. 15). По подсчетам американского ученого Л. Брауна, в настоящее время в мире ежегодно вносится около 60 млн. т удобрений, что в среднем составляет 0,5 ц/га распаханых земель.

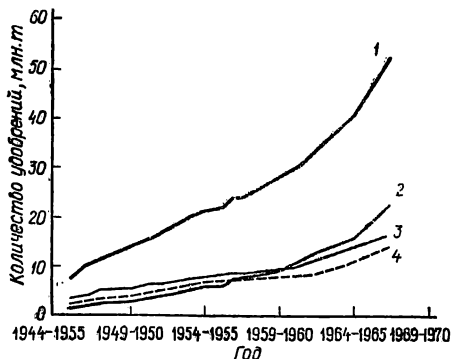


Рис. 15. Рост использования удобрений в мировом хозяйстве (по Л. Брауну):

1 — общее количество удобрений всех видов; 2 — азотных; 3 — фосфорных; 4 — калийных.

В старой России применение минеральных удобрений было очень ограниченным, причем большая их часть ввозилась из-за границы. На недостаточную сбалансированность элементов плодородия указывал акад. Д. Н. Прянишников, по данным которого в 30-х годах на поля нашей страны возвращалось 40% азота, 50% фосфора и 35% калия от того количества, которое извлекалось с урожаем. Для ликвидации этого положения были проведены глубокие агрохимические исследования, на основе которых разработаны долгосрочные планы химизации сельского хозяйства. Была создана промышленность минеральных удобрений на основе апатитов в Хибинских горах на Кольском полуострове, фосфоритов в хребте Каратау в Средней Азии, уникального Соликамского месторождения калийных солей и др.

В настоящее время производство минеральных удобрений позволяет решать проблему крутого подъема урожайности земель Нечерноземья. По данным Н. И. Базилевич и Л. Е. Родина, эффект внесения минеральных удобрений в распространенные здесь дерново-подзолистые почвы сказывается на урожайности зерновых культур следующим образом: средняя урожайность без удобрений — 10 ц/га, при средних дозах удобрений — 25 ц/га, при высоких дозах — 50 ц/га.

В биологический круговорот вводят огромные массы азота, фосфора и калия. С учетом этого важного обстоятельства необходимо хорошо представлять себе геохимические циклы перечисленных элементов.

Азот, так же как водород и углерод, широко распространен в космосе. В составе каменных метеоритов постоянно присутствуют, хотя и в ничтожном количестве, аммиак и некоторые другие соединения азота. В процессе образования Земли газообразные соединения азота постепенно освобождались из первичного вещества и накапливались в газовой оболочке. Содержание азота в земной коре в 10 раз больше, чем в каменных метеоритах. Аммиак является одной из основных составных частей планет-гигантов солнечной системы — Юпитера и Сатурна. По мнению академика А. П. Виноградова, первичная атмосфера Земли, образованная газами, выделившимися из мантии, была также богата аммиаком. В дальнейшем в результате прогрессирующего поступления кислорода аммиак окислялся и образовывался свободный азот  $N_2$ . Газообразный азот обладает низкой химической активностью, поэтому он постепенно накапливался в атмосфере. В настоящее время он составляет ее основную часть (78,03% объема).

Азот является важнейшим элементом живого вещества, так как входит в состав белков. Вместе с тем свободный азот недоступен для большей части живых организмов. Только лишь некоторые микробы и сине-зеленые водоросли способны усваивать его из воздуха. Высшие растения могут использовать азот, содержащийся в соединениях, которые образуются в результате сложных биохимических процессов из органических и животных остатков. Жи-

вотные усваивают азот из растительной массы. Таким образом, круговая миграция азота на суше состоит из следующих звеньев: растения → животные → поступление в почву продуктов жизнедеятельности и отмирание растений и животных → биохимические процессы разложения → захват растениями усвояемых форм азота. На построение живого вещества на суше используется 2 562 млн. т азота в год.

Живое вещество океана ежегодно захватывает несколько больше азота — 2 762 млн. т, который вовлекается в миграцию, подобную происходящей на суше. Круговороты этого элемента в океане и на суше не изолированы. Часть азота в форме растворимых солей азотной кислоты (нитратов) и тончайших взвесей органического вещества с речным стоком поступает с континентов в океан. Это количество американский ученый К. Делвич оценивает в 30 млн. т.

Круговая миграция азота на суше и океане связана с атмосферой. С одной стороны, в биологический круговорот постоянно вводится азот из атмосферы благодаря деятельности азотфиксаторов, которые связывают этот элемент из воздуха и после отмирания и разложения пополняют запас азотных соединений, доступных для усвоения высшими растениями. С другой стороны, в почве и океане происходит грандиозный процесс денитрификации, в результате которого разрушаются соли азотной кислоты и свободный азот возвращается в атмосферу. По мнению К. Делвича, в итоге денитрификации на суше в атмосферу поступает 43 млн.т азота в год. Примерно такое же количество дает океан. Согласно данным А. П. Виноградова, в 1 л океанической воды содержится около 10 мг растворенного азота, а во всем Мировом океане — 13 100 млрд. т. В атмосфере его имеется около 3 800 млрд. т. Растворимый в воде и находящийся в газовой оболочке азот связаны постоянным обменом.

В атмосфере также действует механизм окисления азота под влиянием электрических разрядов при грозах. Оксиды азота с атмосферными осадками поступают в океан и почву. Это существенный источник нитратов, особенно в тропиках, где содержание азотной кислоты в дождевой воде достигает 2—3 мг/л. В результате процесса атмосферной фиксации связывается несколько миллионов тонн азота.

Определенное количество азота неуклонно выводится из системы поверхностной миграции благодаря захоронению органического вещества. Среднее содержание азота в осадочных породах очень небольшое, всего 0,06%, но во всей осадочной толще он изморяется несколькими тысячами миллиардов тонн.

Азот постоянно выделяется из глубоких частей земной коры. На земную поверхность с вулканическими извержениями и глубинными газодонными источниками выносятся не только азот, но также аммиак и оксид азота (II). Таким образом, отдельные круговые миграции азота сливаются в мощный геохимический цикл, связывающий земную кору, водную и газовую оболочки.



**Геохимический цикл фосфора** сильно отличается от циклов углерода и азота. Кларк этого элемента в земной коре равен 0,093%. Это в несколько десятков раз больше кларка азота, но в отличие от последнего фосфор не играет роль главного элемента ни в одной из оболочек Земли. Его геохимический цикл включает в себя разнообразные пути миграции в земной коре, интенсивный биологический круговорот и миграцию в водной оболочке.

В глубоких зонах земной коры перераспределение фосфора происходит весьма активно. Значительные его количества выпадают при кристаллизации магмы, а также из охлаждающихся остаточных магматических газодонных растворов. Известно около 200 минералов фосфора — разнообразных солей фосфорной кислоты. Наиболее распространен апатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ , составляющий 95% массы всех минералов фосфора. Красивые призматические кристаллы этого минерала, обладающие голубовато-зеленым цветом, украшают витрины многих минералогических музеев. Известны крупные месторождения магматического апатита. Одно из них — уникальное по своим запасам и качеству сырья Хибинское месторождение на Кольском полуострове.

Фосфор — один из главных элементов-органогенов. Он входит в состав многих органических соединений, в том числе в состав соединений, из которых состоят ткани животных и растений. Органические соединения фосфора играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов, принимают участие в биосинтезе нуклеиновых кислот, различных ферментов, полисахаридов. Фосфор концентрируется живым веществом, где его содержание примерно в 10 раз больше, чем в земной коре.

На поверхности суши протекает интенсивный круговорот фосфора в системе почва → растения → животные → почва. Большая часть минералов фосфора медленно выветривается, поэтому содержащийся в них этот элемент недоступен растениям, которые преимущественно используют его легкорастворимые соединения, возникающие при разложении органических остатков. Биологический круговорот тесно связан с миграцией фосфора в системе суша → океан. С речными водами выносятся около 3,5 млн. т фосфора. Растворимые соединения, в основном анион  $\text{PO}_4^{3-}$ , поступают в морские бассейны, куда сносятся с суши и измельченные органические остатки. При их разложении также образуется ион  $\text{PO}_4^{3-}$ . Процессы разложения наиболее интенсивно идут на глубине 350—1000 м. Здесь морские воды наиболее обогащены оксидом углерода (IV) и фосфатным ионом. Поднимаясь с восходящими течениями, эти воды попадают в более мелкую область шельфа, где содержание оксида углерода (IV) уменьшается в связи со снижением давления. Как следствие начинается взаимодействие кальция с фосфат-ионом, выпадает фосфат кальция в виде коллоидальных или скрытокристаллических масс апатита. С течением времени из этих осадков, содержащих примесь глины и песка, образуются фосфориты. В одних

случаях они представлены мощными темными тонкослоистыми пластами, в других — округлыми конкрециями, желваками и плоскими стяжениями неправильной формы. Огромные залежи фосфоритов сосредоточены в горах Каратау в Средней Азии и во многих других местах.

Несмотря на осаждение фосфата кальция, убыль этих химических элементов восполняется их поступлением с речными водами. Поэтому содержание иона  $\text{PO}_4^{3-}$  в водах Мирового океана поддерживается на уровне около 0,000006%. В результате водной миграции фосфор накапливается в океане. Это отражается на масштабе биологического круговорота фосфора на суше и в океане. По данным Н. И. Базилевич, в создании годовой продукции органического вещества на континентах участвуют 183 млн.т этого элемента, а в годовой продукции океана — 368 млн.т.

Своеобразен **геохимический цикл калия** — одного из химических элементов, составляющих 99,9% массы земной коры. Его кларк равен 2,50%, а геохимический цикл складывается из разнообразных процессов, протекающих в земной коре, интенсивного биологического круговорота и несколько ограниченной водной миграции с суши в океан.

Кларк калия в каменных метеоритах 0,085%, в веществе верхней мантии еще меньше — 0,03%, в магматических породах основного состава (базальтах) — 0,81%, в породах, богатых кремнием (гранитах), — 3,34%. Таким образом, очевидно постепенная концентрация этого элемента от вещества мантии к верхней части земной коры. По-видимому, калий вместе с другими щелочными и щелочноземельными элементами, алюминием и кремнием выплавлялся из вещества мантии и накапливался в земной коре. Калий принимает активное участие в магматическом процессе, его основная масса включается в твердое вещество на последних стадиях кристаллизации. Он входит в состав самых распространенных глинистых силикатов.

В зоне выветривания при перестройке кристаллохимических структур силикатов большая часть калия остается в составе новых минералов и лишь частично переходит в растворимое состояние. В воде он находится в виде катиона  $\text{K}^+$ .

Калий играет важную роль в жизни растений и животных. Он принимает участие в фотосинтезе, влияет на обмен углеводов, азота и фосфора. Поэтому калий жадно поглощается растениями и активно вовлекается в биологический круговорот. Его кларк в живом веществе очень высок и составляет 0,3%, как у азота. Важно отметить, что калий, так же как и фосфор, концентрируется в плодах и семенах, в интенсивно растущих органах растений. При недостатке калия в почве урожай сельскохозяйственных культур резко снижается.

Значительная часть катионов  $\text{K}^+$  из природных вод захватывается растениями суши. Кроме того, огромное количество катионов этого элемента поглощают (сорбируют) глинистые минералы. В ре-

зультате в бассейны стока поступает лишь небольшая часть этого элемента по сравнению с его количеством в глубинных горных породах, подвергшихся выветриванию. Живое вещество суши и продукты выветривания (глины) прочно удерживают калий. Поэтому в ежегодном биологическом круговороте на континентах участвует 1 206 млн. т калия, а в Мировом океане — всего 920 млн. т.

Среднее содержание калия в морской воде незначительно — 0,038%. Доставляемый реками калий очень быстро расходуется. Частично он поглощается живыми организмами, но значительные массы элемента уходят какими-то пока неизвестными путями. «Исчезновение» калия из океана — еще одна загадка геохимии. По расчетам А. П. Виноградова, в Мировом океане сохранилось лишь 2,6% от того количества, которое было принесено реками.

При рассмотрении геохимии океана мы уже отметили различное поведение натрия и калия. На этом примере можно оценить планетарную геохимическую деятельность живого вещества, которое коренным образом меняет соотношение химических элементов в земной коре. Натрий и калий относятся к одной и той же основной подгруппе I группы таблицы Д. И. Менделеева, имеют одинаковую валентность, очень близкие химические свойства. Они обладают одинаковыми кларками и однотипно проявляют себя в процессах, протекающих в глубинных частях земной коры. Однако на поверхности Земли поведение этих элементов очень отличается. Натрий в очень небольшом количестве входит в структуру гипергенных силикатов, его катионы не очень прочно сорбируются дисперсными частицами, а главное, они ограниченно поглощаются растениями. В силу этого натрий усиленно мигрирует не столько в биологическом круговороте, как калий, сколько в системе суша → океан → суша. Содержание натрия в морской воде 1,035%, а калия — 0,0387%, т. е. почти в 30 раз меньше. Однако содержание натрия в глинах и глинистых сланцах всего 0,66%, а калия — 2,28%, в живом веществе натрия — только 0,02%, а калия — 0,30%. Благодаря захвату калия растениями суши месторождения калийных солей значительно более редки, чем залежи каменной соли (NaCl).

Особенность геохимии калия — наличие радиоактивного изотопа. Основная масса калия в земной коре складывается нерадиоактивными изотопами  $^{39}\text{K}$  и  $^{41}\text{K}$ . Радиоактивный изотоп  $^{40}\text{K}$  содержится в очень небольшом количестве — всего 0,0119% от всей массы природного калия. Однако 5 млрд. лет назад изотопа  $^{40}\text{K}$  было значительно больше — около 2%. Таким образом, в результате радиоактивного распада большая часть  $^{40}\text{K}$  разрушилась и пополнила запасы кальция и аргона, превратившись в  $^{40}\text{Ca}$  и  $^{40}\text{Ar}$ .

В заключение остановимся на основных чертах геохимического цикла кальция. Этот элемент, хотя и не входит в «триаду плодородия», имеет исключительно важное значение для растений. Его недостаток отражается на общем состоянии почвы, обуславливая многие неблагоприятные явления.

Кальций относится к главным элементам земной коры, его кларк 3,6%. Содержание этого элемента уменьшается от глубин к верхней части земной коры. В ультраосновных породах, которые ученые принимают за вещество, близкое к мантии, кальция имеется 7,7%, в породах, слагающих нижнюю часть земной коры (базальтах), — 6,72%, в породах верхней части земной коры (гранитах) — 1,58%. Кальций выпадает в осадок в ранние стадии кристаллизации магмы, но содержится и в остаточных после кристаллизации растворах.

Высокое содержание кальция в земной коре обуславливает образование многочисленных минералов (385 видов), около половины которых относится к глубинным силикатам. В то же время из-за больших размеров катион  $\text{Ca}^{2+}$  не может войти в структуру глинистых минералов. Поэтому в зоне выветривания, где происходит преобразование глубинных силикатов в глинистые, освобождается большое количество кальция. Его растворимые соединения, главным образом гидрокарбонат  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , поступают в природные воды и мигрируют с ними в моря и океаны. Ежегодный вынос кальция в океан равен  $494 \cdot 10^6$  т. Хотя этот процесс совершается на протяжении миллиардов лет, содержание элемента в морской воде в 30 раз больше по сравнению с водами рек. Это обусловлено ограниченной растворимостью карбоната кальция, а главное, активным поглощением кальция живыми организмами в океане. Мы уже отмечали, что в результате их жизнедеятельности накапливаются огромные толщи известняков (карбоната кальция), значительные количества фосфоритов. Поэтому в осадочных отложениях кларк кальция выше (2,53%) по сравнению с кларком в гранитах (1,58%).

Не все количество освободившихся катионов кальция выносятся с суши в моря. Значительную часть их сорбируют рыхлые продукты выветривания и почвы, а также поглощают растения и животные. Какова же роль кальция в живых организмах? В растениях он участвует в углеводном и азотном обмене, для животных кальций необходим для построения наружного или внутреннего скелета. Он участвует в других физиологических процессах, в частности в свертывании крови. Масса кальция, вовлеченная в биологический круговорот, очень велика, причем ее основная часть приходится на сушу. Растительность континентов на протяжении года поглощает 1573 млн. т. кальция, морей и океанов — 523 млн. т. Можно заметить, что биологический круговорот калия и кальция, с одной стороны, и азота и фосфора — с другой, существенно различаются. Большая часть калия и кальция захватывается растительностью суши, в то время как два других элемента поглощаются фитопланктоном Мирового океана. Мощные толщи известковых отложений на прогибающихся участках земной коры опускаются в глубинные участки, где диссоциируют на составные ионы и вновь вовлекаются в процессы, характерные для глубоких зон земной коры.

Пути миграции химических элементов сложно переплетаются. Так, например, геохимический цикл кальция на поверхности Зем-

ли развивается в тесной взаимосвязи с миграцией углерода, но в недрах планеты судьба кальция неотделима от истории кремния и алюминия. Пути атомов кальция и фосфора пересекаются и в глубоких участках земной коры, и в гидросфере. Это приводит к образованию месторождений магматического апатита и осадочных фосфоритов. Калий, азот и фосфор, глубинная геохимия которых имеет мало общего, тесно связываются в процессе биологического круговорота.

Но самое главное, на что следует обратить внимание, заключается в следующем. Хотя геохимические циклы охватывают всю многокилометровую толщу земной коры, важнейшей движущей силой этих циклов является геохимическая деятельность тонкой пленки живого вещества на поверхности планеты. Именно живые организмы, трансформируя солнечную энергию, «заряжают» ею минералы, образующиеся на поверхности. Этот раздел уместно закончить словами В. И. Вернадского: «Живые организмы с геохимической точки зрения не являются случайным фактом в химической организованности земной коры; они образуют ее наиболее существенную и неотделимую часть»<sup>1</sup>.

## СОСТАВ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА

Многочисленные факты свидетельствуют, что химические элементы вовлекаются в биологический круговорот в определенных количественных соотношениях и эти соотношения все время поддерживаются. Следовательно, можно определить состав живого вещества, и уже известны неоднократные попытки этого. Однако в начале текущего столетия такая постановка вопроса была новой и неожиданной. Только научная интуиция В. И. Вернадского позволила ему выдвинуть эту крупную научную проблему. В трудных условиях в 1918 г. были начаты экспериментальные исследования на Украине, где в то время В. И. Вернадский возглавлял только что организованную Украинскую академию наук. Через несколько лет он систематизировал свои представления о живом веществе и изложил их в лекциях, которые читал в 1922—1924 гг. в Парижском университете, знаменитой Сорбонне. Исследования были продолжены в организованной в 1929 г. Биогеохимической лаборатории Академии наук СССР. К этому времени В. И. Вернадский впервые определил порядки содержания химических элементов в живом веществе. В дальнейшем на базе лаборатории был создан Институт геохимии и аналитической химии, который носит имя В. И. Вернадского. Институт возглавил ученик В. И. Вернадского — академик А. П. Виноградов. Под его руководством многие годы проводилось определение содержания химических элементов в живом веществе.

<sup>1</sup> Вернадский В. И. Избранные сочинения. М., 1954, т. 1., с. 47.

Рассматривая данные таблицы 20, можно заметить, что живое вещество в основном состоит из элементов, образующих газовую и водную оболочки планеты. Кислород, углерод и водород составляют в сумме 98,5%. Однако эти элементы содержатся в гидросфере и атмосфере в иных соотношениях. Кислорода в живом веществе значительно больше (70%), чем в воздухе. Содержание основного газа атмосферы — азота — в живом веществе всего 0,3%.

Если из живого вещества не только удалить воду, но и сжечь органические соединения, то можно избавиться от основных элементов — кислорода, углерода, водорода. Это позволит более точно выяснить соотношение зольных элементов, к которым относится большая часть элементов, входящих в состав живых организмов.

Идеи В. И. Вернадского о планетарной геохимической деятельности организмов и о биологической миграции элементов быстро получили широкое распространение во всем мире. Многие ученые пытались объективно оценить степень участия химических элементов в биологическом круговороте. Это оказалось не простым делом. Даже выяснение точного содержания элемента в живом организме не дает однозначного ответа. В качестве примера рассмотрим роль кремния. Как видно из таблицы 20, этого элемента в живом веществе больше, чем многих других, в частности фосфора. Создается впечатление, что для кремния характерна высокая

Таблица 20

Средний элементный состав живого вещества  
(по А.П. Виноградову, 1954)

Элемент	Содержание, в % от живой массы	Элемент	Содержание в % от живой массы
Кислород	70,0	Титан	0,0005
Углерод	18,0	Фтор	0,0005
Водород	10,5	Цинк	0,0005
Кальций	0,5	Рубидий	0,0005
Калий	0,3	Медь	0,0002
Азот	0,3	Ванадий	0,0001
Кремний	0,2	Хром	0,0001
Фосфор	0,07	Германий	0,0001
Сера	0,05	Бром	0,00015
Магний	0,04	Никель	0,00005
Натрий	0,02	Кобальт	0,00002
Хлор	0,02	Литий	0,00001
Железо	0,01	Молибден	0,00001
Алюминий	0,005	Цезий	0,00001
Барий	0,003	Селен	10 <sup>-6</sup>
Стронций	0,002	Уран	10 <sup>-6</sup>
Марганец	0,001	Ртуть	10 <sup>-7</sup>
Бор	0,001	Радий	10 <sup>-12</sup>

степень вовлечения в биологический круговорот. Высокое содержание кремния в золе растений даже привело Ю. Либиха к ошибочному выводу о важной физиологической роли этого элемента. Сейчас мы знаем о необходимости фосфора для нормальной жизнедеятельности организмов. Поэтому можно не сомневаться в том, что фосфор мигрирует в биологическом круговороте намного интенсивнее кремния. Но как это выразить объективным показателем?

Оригинальный подход к решению этой проблемы был предложен академиком Б. Б. Польшовым, о котором мы уже упоминали при рассмотрении геохимии процессов выветривания. В 1940 г. этот ученый руководил исследованиями на юге Урала, в живописных ландшафтах Ильменских гор. Его внимание привлекли лишайники, растущие прямо на поверхности гранитогнейсовых скал. Лишайники могли получать элементы минерального питания только из этих скал. Но когда были выполнены анализы золы лишайников и горных пород, на которых они росли, оказалось, что растения поглощали химические элементы не в тех соотношениях, в каких эти элементы содержались в исходной породе — гранитогнейсах. В золе лишайников оказалось 15,70%  $\text{SiO}_2$  и 9,30%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Можно было подумать, что кремний поглощается более интенсивно, чем фосфор. Но в исходной породе оксида кремния было 70,90%, а оксида фосфора (V) — всего 0,14%. Как же интенсивно должен был вовлекаться в биологический круговорот фосфор, чтобы при столь незначительном содержании в породе его оказалось так много в веществе лишайника! Б. Б. Польшов предложил характеризовать интенсивность вовлечения химического элемента в биологический круговорот частным от деления числа, характеризующего количество элемента в золе растений, на число, характеризующее его содержание в исходной породе. Эту величину ученик Б. Б. Польшова — А. И. Перельман назвал коэффициентом биологического поглощения. После произведения соответствующих расчетов было установлено, что наиболее интенсивно лишайники вовлекают в миграцию фосфор, менее интенсивно — серу и кальций, еще слабее — калий, натрий, магний и марганец, а степень поглощения кремния очень невелика.

К настоящему времени опубликовано большое число анализов золы растений. Мы рассчитали среднее значение содержания некоторых элементов и, используя кларки этих элементов в земной коре, определили ориентировочную величину коэффициентов биологического поглощения ( $K_b$ ). Полученные данные приведены в таблице 21. Они хорошо иллюстрируют сильную дифференциацию химических элементов под воздействием живого вещества: интенсивность биологического поглощения элементов изменяется в пределах 10 000.

В первом приближении все элементы можно разделить на две большие группы. К первой группе относятся элементы, содержание которых в золе увеличивается по сравнению с земной корой. Коэффициент биологического поглощения этих элементов больше 1.

Среднее содержание некоторых элементов в золе растений  
и величина коэффициента биологического поглощения

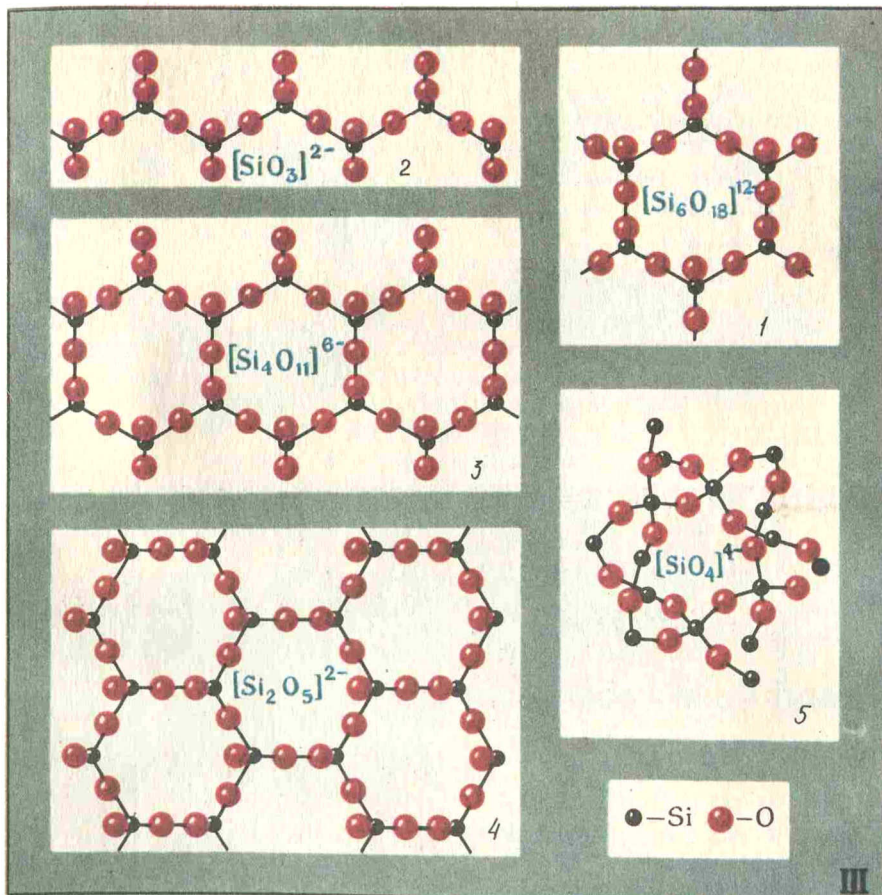
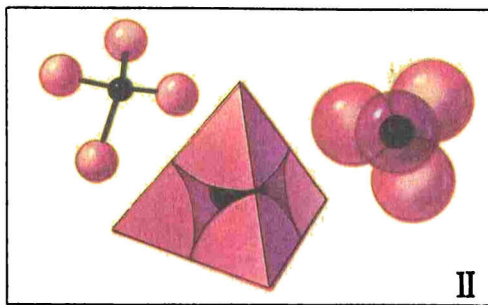
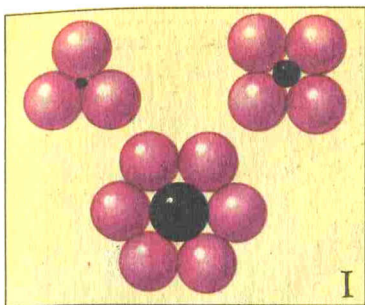
Элемент	Кларк земной коры, в %	Среднее содержание в золе, в %	Коэффициент биологического поглощения
Иод	0,00003	0,005	167,0
Бром	0,00021	0,015	71,0
Сера	0,047	2,5	53,2
Хлор	0,017	0,8	47,0
Фосфор	0,093	3,0	33,6
Бор	0,0012	0,4	33,3
Цинк	0,0083	0,09	10,8
Молибден	0,00011	0,001	9,1
Марганец	0,1	0,75	7,5
Кальций	2,96	20,0	6,8
Калий	2,50	15,0	6,0
Медь	0,0047	0,02	4,2
Магний	1,87	5,0	2,7
Хром	0,0083	0,025	3,0
Натрий	2,50	2,0	0,8
Кремний	29,5	10,0	0,3
Железо	4,65	1,0	0,21
Алюминий	8,05	1,4	0,18
Фтор	0,066	0,001	0,01

Они аккумулируются в массе живого вещества. Среди этой группы в свою очередь можно выделить подгруппу элементов, содержание которых в золе увеличивается не более чем в 10 раз, и подгруппу элементов с более высокой концентрацией, коэффициент биологического поглощения которых более 10, иногда даже более 100. К первой подгруппе относятся кальций ( $K_6 = 6,8$ ), калий ( $K_6 = 6,0$ ), магний ( $K_6 = 2,7$ ), марганец ( $K_6 = 7,5$ ), цинк ( $K_6 = 10$ ), молибден ( $K_6 = 9$ ), медь ( $K_6 = 4$ ). Ко второй подгруппе принадлежат иод ( $K_6 = 167$ ), бром ( $K_6 = 71$ ), сера ( $K_6 = 53$ ), хлор ( $K_6 = 47$ ), фосфор ( $K_6 = 33$ ) и бор ( $K_6 = 33$ ).

Ко второй группе относятся химические элементы, характеризующиеся относительно слабым биологическим поглощением. Их содержание в золе меньше, чем в земной коре. Среди них тоже можно выделить две подгруппы. Элементы одной подгруппы имеют  $K_6$  от 0,9 до 0,1. Их представителями являются кремний ( $K_6 = 0,3$ ), алюминий ( $K_6 = 0,18$ ), железо ( $K_6 = 0,2$ ) и многие другие тяжелые металлы. Содержание элементов другой подгруппы уменьшается более чем в 10 раз. Примером может служить фтор ( $K_6 = 0,01$ ).

Самое замечательное, что степень интенсивности биологической миграции химических элементов не связана с количеством этого элемента в земной коре. Наиболее активный мигрант — иод, находится в земной коре в небольшом количестве, всего 0,00003%.





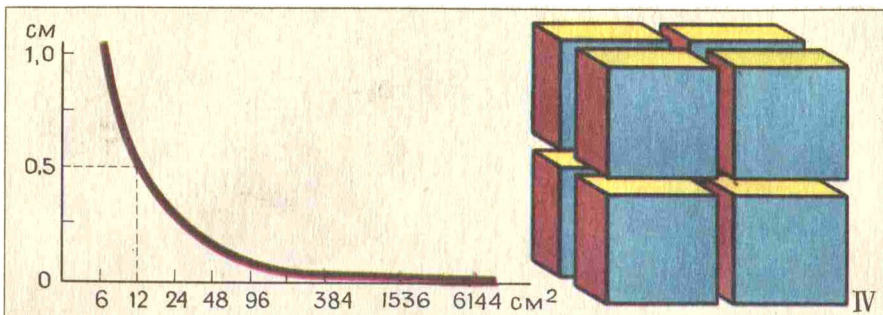
I. Схема, показывающая соотношение между ионным радиусом и координационным числом.

II. Кремнекислородный тетраэдр:

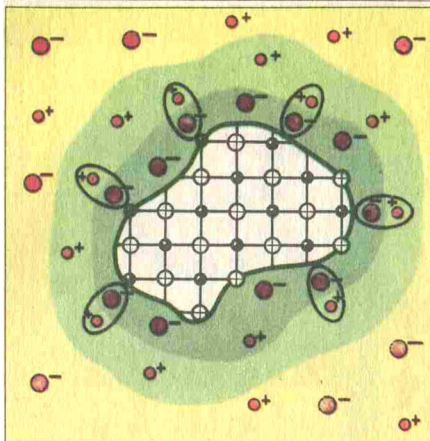
справа — небольшой ион кремния между четырьмя крупными ионами кислорода; слева — условное изображение связи кремния (черный шар) с четырьмя ионами кислорода (красные шары); в центре — кремнекислородный тетраэдр.

III. Распространенные кристаллохимические структуры силикатов:

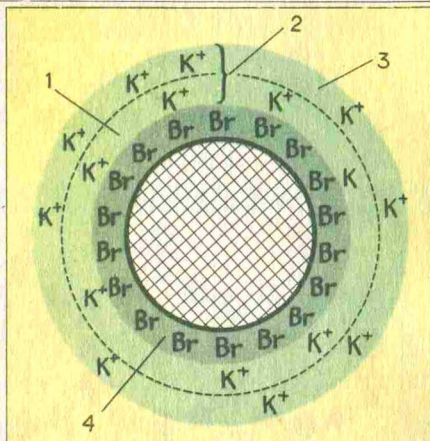
1 — шесть кремнекислородных тетраэдров, соединенных в кольцо в структуре берилла; 2 — непрерывные обычные цепочки и 3 — двойные цепочки кремнекислородных тетраэдров в структуре соответственно пироксенов и амфиболов; 4 — плоский лист, образованный кремнекислородными тетраэдрами в структуре слюды; 5 — трехмерный каркас из кремнекислородных тетраэдров в структуре кварца.



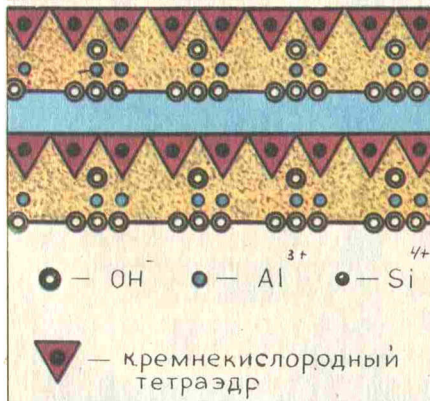
IV



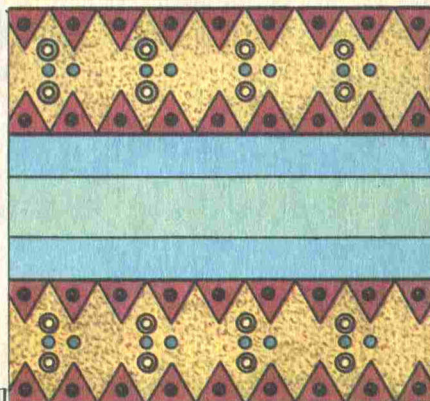
●-1 ⊕-2 ●-3 ⊕-4 V



VI



VII



IV. Куб, разделенный на восемь кубиков, и график зависимости между размерами минеральных частиц и удельной поверхностью.

V. Образование коллоидной мицеллы бромида серебра:

1 — ион  $Ag^+$  в оболочке кристаллического вещества; 2 — ион  $Br^-$  в оболочке кристаллического вещества; 3 — ион  $Br^-$  в растворе; 4 — ион  $K^+$  в растворе.

VI. Схема строения коллоидной мицеллы  $AgBr$  в растворе бромида калия: 1 — неподвижный слой; 2 — слой компенсирующих ионов; 3 — диффузный слой; 4 — потенциал-определяющий слой.

VII. Схема кристаллохимической структуры каолинита (слева) и монтмориллонита (справа). Видно двухслойное строение пакетов каолинита и трехслойное — монтмориллонита, а также различие в строении межпакетных плоско-

В то же время кремний, составляющий почти  $\frac{1}{3}$  массы земной коры, мигрирует в тысячу раз менее интенсивно, чем йод.

Наибольшей интенсивностью биологической миграции обладают элементы, играющие важную роль в организмах, но содержащиеся в небольшом количестве в окружающей среде. Поэтому живое вещество жадно их захватывает и концентрирует. Другие элементы не менее необходимы для организмов, чем первые, но содержатся в земной коре в большом количестве. Организмам нет необходимости их сильно концентрировать в своих телах, эти элементы всегда у них «под рукой».

В некоторых случаях имеется явная зависимость интенсивности вовлечения элемента в биологический круговорот от его положения в таблице Д. И. Менделеева. Хорошим примером служат элементы VII группы. Степень интенсивности биологической миграции обратно пропорциональна их порядковому номеру. Наиболее активный мигрант — йод (№ 53,  $K_6 = 167$ ), менее активен бром (№ 35,  $K_6 = 71$ ), еще менее — хлор (№ 17,  $K_6 = 47$ ). Самый низкий коэффициент биологической миграции у фтора (№ 9,  $K_6 = 0,01$ ). Химические элементы, склонные к образованию ядовитых соединений, как правило, имеют небольшое значение  $K_6$ . Так, например, этот коэффициент для мышьяка равен 0,30, для сурьмы — 0,10, для ртути — 0,01. Особенности биологической миграции элементов в ряде случаев пока не поддаются объяснению. Например, такой химически инертный металл, как золото, активно поглощается растениями ( $K_6 > 100$ ). Над уточнением среднего содержания химических элементов в живом веществе продолжают работать ученые во многих научных центрах мира.

Преобладающую массу живого вещества образуют растительные организмы. Состав их разных групп неодинаков. Бактерии состоят в основном из белков, отчасти из жиров. В водорослях еще имеется заметное количество белков, но преобладают углеводы. В лишайниках еще меньше белков и появляется лигнин. В деревьях еще больше лигнина, а среди углеводов доминирует целлюлоза. В травах уменьшается количество лигнина и увеличивается содержание белков. Каждая из перечисленных групп органических веществ различается содержанием основных химических элементов. В целлюлозе углерода — около 44%, в лигнине — около 70%, в белках — 50—55%. В углеводах нет азота, а в белках его до 20%, а также некоторое количество фосфора, серы и других элементов.

Имеет заметные отличия состав животных. В целом можно отметить, что животные значительно сильнее, чем растения, концентрируют азот, фосфор, серу, хлор и кальций. Зато в растениях больше кремния, алюминия, марганца. Этим различия в химическом составе живых организмов не ограничиваются. Ученым удалось установить, что виды животных и растений отличаются не только по внешнему облику и по физиологическим особенностям, но и по химическому составу. Это объясняется приспособлением

организмов к геохимическим условиям окружающей среды (современной или древней), а также непостоянством этих условий.

Крупные преобразования в мире животных, совершившиеся в процессе эволюции, сопровождались изменением биологической роли отдельных химических элементов. Так, например, постоянное воздушное дыхание у животных установилось 400—350 млн. лет назад, когда появились наземные позвоночные. Как установил А. П. Виноградов, до этого господствовали организмы с гемоциановой кровью, в которых переносчиком кислорода была медь, а не железо, как в организмах с гемоглобиновой кровью. Скелеты, состоящие из аморфного кремнезема ( $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ), появились у одноклеточных организмов и имеются у кишечнорастворимых (губок). Более высокоорганизованные животные не используют кремнезем для построения скелетов. Карбонаты кальция и отчасти магния для построения скелета также использовались очень древними видами животных — кораллами, губками, морскими ежами. Однако позже появляются организмы со скелетом, в составе которого основную роль играют не карбонаты, а фосфаты кальция. Этот вариант, способствующий фосфорному обмену, выдержал испытание временем.

Закономерные изменения в химическом составе происходили не только у животных, но и у растений. В эволюционном ряду наземных растений, по-видимому, увеличивалось содержание фосфора и серы в соответствии с развитием белков, куда входят эти элементы. Также постепенно возрастало содержание калия, которого больше всего в наиболее «молодых» растениях — покрытосемянных. Следовательно, биологический круговорот менялся с течением геологического времени. Количество химических элементов, вовлекаемых в биологическую миграцию, увеличивалось, а состав их становился более разнообразным.

Первый синтез органических веществ, происходивший несколько миллиардов лет назад в результате деятельности бактериальных форм жизни, вызвал биологический круговорот некоторых элементов. Количество их было относительно небольшое. На это указывает низкая зольность бактерий. В их составе преобладает калий, есть кальций и магний, очень мало фосфора, кремния, железа, натрия. Появление около 1 млрд. лет назад водорослей знаменовало существенное изменение биологического круговорота. Зольность водорослей в 3—4 раза больше, чем бактерий. Следовательно, количество вовлекаемых в биологическую миграцию химических элементов увеличилось. Это касается натрия, кальция, хлора, серы.

Распространение наземной растительности усилило вовлечение в биологический круговорот калия, кремния (второго особенно много содержится в плаунах) и фосфора (за счет грибов). В дальнейшем роль кремния в биологической миграции снижается. Появление голосемянных около 250 млн. лет назад способствовало расширению участия в биологическом круговороте кальция, серы,

фосфора и относительно уменьшению участию кремния, натрия, хлора.

Леса мезозоя, населенные гигантскими пресмыкающимися (динозаврами) и покрывавшие огромные пространства от 200 млн. до 70 млн. лет назад, характеризовались биологическим круговоротом очень больших масс кальция, магния, калия, фосфора, серы и несколько меньших масс кремния и алюминия. В неогене, примерно 25 млн. лет назад, начался процесс великого остепнения. Включение в механизм биологического круговорота травянистой растительности с ее высокой зольностью и большим годовым приростом и опадом еще более увеличило масштабы биологической миграции кальция, калия, фосфора, серы, кремния, магния, натрия и др.

Параллельно с усложнением состава биологического круговорота усиливается видообразование растений. 410 млн. лет назад на суше существовало 12 тыс. видов, 300 млн. лет назад — 27 тыс., 150 млн. лет назад — 60 тыс., 60 — 20 млн. лет назад уже имелось 100 тыс., а современная флора насчитывает примерно 300 тыс. видов.

Итак, в процессе длительной эволюции у различных групп растений выработалась способность поглощать определенные химические элементы. Поэтому состав золы разных растений имеет существенные различия. Так, например, в хвое ели в большом количестве накапливается кремний, а в хвое сосны — калий. В золе листьев березы обнаружено более высокое содержание марганца по сравнению с листьями осины, липы и дуба. В золе злаков много кремния, в золе зонтичных и бобовых — калия, а золе лебедовых — натрия и хлора. На рисунке 16 отражено содержание кремния и железа в золе некоторых широко распространенных растений. Эти элементы неодинаково поглощаются различными растениями. Мхи, например, накапливают железа в 10 раз больше, чем бактерии и водоросли; плауны концентрируют кремний в 20 раз энергичнее, чем грибы. Марганец содержится в количестве нескольких граммов в килограмме сухих листьев березы, а в злаках — в 100 раз меньше. Бобовые содержат цинка в 10 раз больше, чем злаки. Таким образом, можно говорить о растениях — концентраторах отдельных элементов. Появление таких концентраторов связано с влиянием местных геохимических условий.

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. Есть растения, сигнализирующие о рудах цинка. Это галмейная фиалка (*Viola calaminaria*) и галмейная ярутка (*Thlaspi calaminaria*). В их золе содержится 13—21% оксида цинка — почти в 250 раз больше среднего содержания этого металла в золе всех растений. А вот седмичник (*Trientalis europaea*), также произрастающий в Рудных горах, так нуждается в повышенном количестве олова, что предпочитает расти на отвалах старых оло-

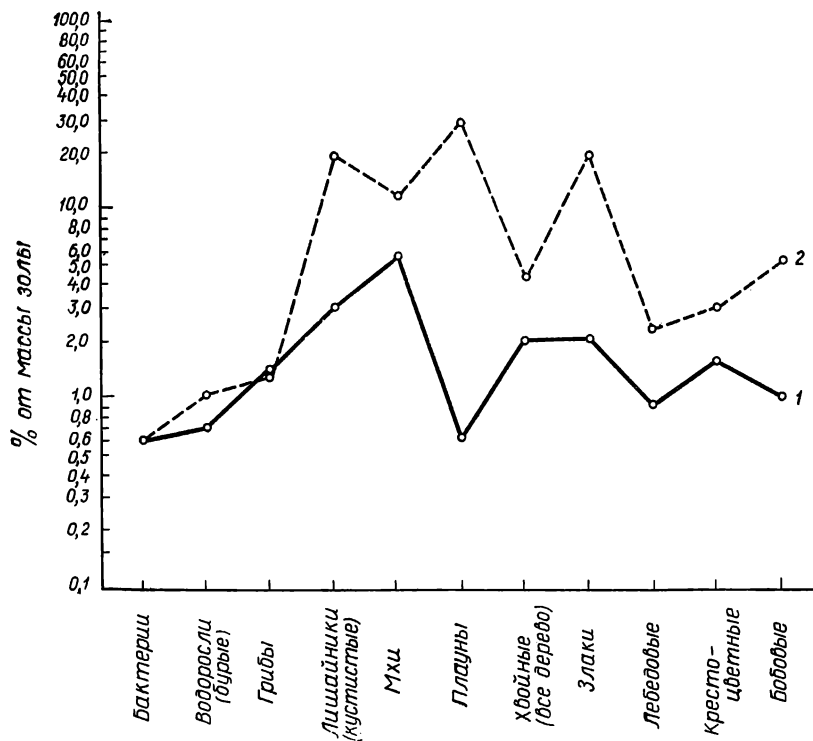


Рис. 16. Содержание железа (1) и кремния (2) в золе некоторых растений.

вянных рудников. В золе такого растения, как бурачок (*Alysum bertolonii*), обнаружено 7,86% никеля — это более чем в 1500 раз превышает среднее содержание элемента в золе растений. Есть и еще более яркие примеры. В Северной Америке на полупустынных плато Колорадо растет астрагал (*Astragalus pattersonii*). В нем присутствует довольно редкий элемент — селен, в 500 000 раз превышающий среднее содержание этого элемента в золе растений. Такие примеры можно было бы продолжить, но и этого достаточно, чтобы убедиться, что встречаются случаи очень высокого содержания отдельных химических элементов в растениях. Это связано с тем, что состав земной коры неодинаков в разных местах. Имеются участки с концентрацией элементов, значительно большей их кларков. Примером могут служить выходы на поверхность руд, обнажения соленосных отложений и т. п. Такие места, возможно, играли роль центров видообразования. Некоторые ученые предполагают, что геохимические особенности окружающей среды имели важное значение для эволюции органического мира.

# ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В БИОСФЕРЕ

Химия биосферы вся проникнута явлениями жизни.

В. И. Вернадский

## БИОКОСНОЕ ТЕЛО

Между живым организмом и камнем непреодолимая граница, пропасть, тем не менее в биологический круговорот вовлекаются те же атомы, из которых состоят массивные скалы. Мостом через пропасть, отделяющую живое от неживого, служат почва.

В научно-фантастических романах описаны киберы — полулюди, полуроботы, в которых человеческий мозг сращен со сложным саморегулирующимся кибернетическим устройством. Авторам этих романов представляется, что решение проблемы совмещения живой и косной, неживой, материи может быть осуществлено именно таким путем. Однако нет необходимости прибегать к помощи фантастики. В почве живые организмы и минеральные вещества составляют настолько совершенную систему, что она обеспечивает воспроизводство основной массы живого вещества нашей планеты. В отличие от косного вещества горных пород и вещества животных и растений В. И. Вернадский называл почву биокосным телом, подчеркивая ее переходное положение между живым и неживым.

Нередко считают, что почва отличается от горных пород тем, что она рыхлая и содержит органическое вещество (перегной). Это совсем не так. Песок на пляже очень рыхлый, а в углистых сланцах имеется много органического вещества, но ни то, ни другое не будет почвой. Коренное отличие горной породы от почвы заключается в том, что первая состоит полностью из неживого вещества — неорганических или органических соединений, а в почве в неразрывной связи с ними находятся живые организмы.

Мы привыкли думать, что основная масса организмов находится на поверхности суши. Однако исследования известного советского почвовед-геохимика В. А. Ковды показали, что весьма значительная часть живого вещества сосредоточена в почве. В почве содержится около  $\frac{1}{4}$  всей биомассы лесов и более  $\frac{3}{4}$  биомас-

сы степной растительности. Чем мельче организмы, тем больше их в почве. Черви, насекомые и другие беспозвоночные содержатся в количестве десятков миллионов на  $1 \text{ м}^2$ , простейших более миллиона в  $1 \text{ г}$  почвы. На  $1 \text{ га}$  пашни Подмоскovie находится до  $3 \text{ т}$  разных микробов. В целом содержание почвенных микроорганизмов на всей Земле оценивается в  $1 \text{ млрд. т}$ . С учетом этих сведений почва предстает перед нами как область концентрации живого вещества суши.

Животные и растения являются особыми компонентами. Их значение определяется не массой, которая несравнимо меньше минеральной части почвы, а той огромной геохимической работой, которую выполняют бесконечные поколения организмов. Приведем такой пример. Масса корней степных трав равна  $1,5\text{--}1,7 \text{ кг/м}^2$ , а минеральной части почвы, на которой они растут, —  $1,6\text{--}1,7 \text{ т/м}^2$ . Казалось бы, значения несоизмеримы: масса корней меньше в тысячу раз. Но каждый год отмирает и нарастает примерно  $\frac{1}{3}$  корней. Следовательно, за  $3000 \text{ лет}$  количество корневой массы, которая активно участвовала в почвообразовании, будет соответствовать значительно более инертной минеральной массе. Конечно, нельзя преуменьшать значение минеральных компонентов, на долю которых в почве приходится более  $90\%$ .

В почве совершаются разнообразные химические, физико-химические и биологические процессы. Недаром К. Маркс образно назвал ее великой лабораторией. Рассматривая почву как сложную природную систему, необходимо отметить особую роль воды. Все химические и биохимические реакции могут осуществляться только при наличии воды. Она служит той средой, которая водно связывает все составные части почвы. Вода заполняет мелкие поры, распространяется по капиллярам, фильтруется по крупным трещинам. В ее среде происходит миграция и дифференциация химических элементов при почвообразовании.

Огромная масса растительных и животных остатков, ежегодно поступающая в почву, энергично перерабатывается почвенными животными и микроорганизмами. В результате этого образуются особые почвенные органические гумусовые соединения. Различный состав остатков, неодинаковая направленность микробиологической деятельности, разнообразные водные и тепловые условия — все это способствует формированию сложного комплекса гумусовых соединений.

Содержание гумусовых веществ в почве невелико, редко более  $10\%$ , но их геохимическое значение трудно переоценить. Они растворяются в поверхностных водах, состав которых и их воздействие на минералы и горные породы сильно зависит от характера гумусовых соединений. Таким образом, живое вещество не только прямо, но и косвенно, через процессы почвообразования, оказывает сильнейшее влияние на выветривание, на водную миграцию химических элементов и вынос их в океан, следовательно, и на осадконакопление.



Большая часть веществ, входящих в состав отходов организмов и продуктов их отмирания, представлена высокомолекулярными органическими соединениями. Макромолекулы этих соединений могут состоять из тысячи и более атомов. Образование гумусовых соединений — это не просто разложение мертвого органического вещества на более простые. Одновременно с расщеплением крупных молекул происходит синтез новых, очень сложно построенных соединений. Следует подчеркнуть, что гумусовые вещества имеют не менее сложное строение, чем жиры, углеводы и даже белки. Структура некоторых белков уже расшифрована, а гумусовых соединений до конца еще не выяснена.

В гумусе сконцентрирован основной резерв элементов минерального питания растений. В нем содержится много азота, фосфора, калия, серы, кальция и других элементов. Высокомолекулярные гумусовые соединения недоступны для растений, но в результате микробиологической деятельности происходит их разрушение и образуются соединения, которые могут усваиваться растениями.

Среди гумусовых веществ большое значение имеют две группы органических кислот. Первая группа представлена так называемыми фульвокислотами. Они хорошо растворяются в воде, а после высушивания приобретают буровато-желтый цвет. Фульвокислоты активно воздействуют на многие минералы, разрушая их и образуя устойчивые комплексные соединения с катионами, особенно с трехвалентными металлами (железом и др.). Соли этих кислот — фульваты металлов — хорошо растворяются и легко вымываются из почвы.

Кислоты второй группы — гумусовые — плохо или совсем не растворяются в воде, хотя хорошо растворимы в щелочах. Они менее активны по сравнению с фульвокислотами, но также образуют соединения с катионами (преимущественно с двухвалентными). Эти соединения — гуматы — слабо подвижны, с трудом вымываются и накапливаются в почве в виде коллоидных сгустков, склеивающих мелкие минеральные частицы. Поэтому почвы, в которых образуются гуминовые кислоты и гуматы, имеют черный цвет и содержат сравнительно много гумуса. Например, в черноземах преобладают гуматы, содержание в них гумуса 8—10%, а бывает и больше. В почвах же, в которых образуются фульвокислоты и фульваты, гумусовых соединений мало, так как они легко вымываются. Такие почвы имеют светло-серый цвет, например дерново-подзолистые, широко распространенные на территории Нечерноземья.

Большое количество фульвокислот способствует повышению кислотности почвенных вод. Известно, что кислоты диссоциируют с выделением положительно заряженного иона водорода. Концентрация водородных ионов в почвенных водах возрастает по мере увеличения содержания фульвокислот и уменьшается с увеличением гуматов в составе гумуса. Так, например, дерново-под-

золистые почвы характеризуются кислой реакцией ( $pH5-6$ ), а черноземы — нейтральной и слабощелочной ( $pH$  от 6,5 до 7,5). Кислые почвы, содержащие фульвокислоты, сильно выщелочены, из них вынесены наиболее подвижные химические элементы. В таких почвенных водах главным катионом будет  $H^+$ .

Нейтральные и слабощелочные почвы, в гумусе которых преобладают гуминовые кислоты и их соли, слабо выщелочены и содержат многие подвижные элементы. В воде, находящейся в таких почвах, катионов водорода меньше, чем катионов одно- и двухвалентных металлов. Особенно много катионов кальция, который часто выпадает в виде карбоната кальция, тогда как в кислой воде это соединение быстро растворится.

Химические элементы находятся в почве в разнообразных формах. Они входят в состав живых организмов, кристаллохимических структур минералов, прочно связаны в мертвом органическом веществе и присутствуют в виде свободных катионов в почвенных водах. В геохимии важную роль играют элементы, находящиеся в ионно-сорбированном (поглощенном) состоянии.

В почве содержится много мельчайших частиц (размером менее 0,001 мм). Они представлены главным образом глинистыми минералами, а также остатками органических соединений. Содержание этих тонкодисперсных частиц в почвах обычно составляет 10—20% по массе, хотя бывает и значительно больше — до 50—60%. Обилие столь мелких частиц обуславливает большую удельную поверхность и как следствие этого активно протекающие реакции сорбирования (поглощения) ионов из водных растворов. Механизм этого интересного процесса рассмотрен при характеристике коллоидов коры выветривания (с. 68). Остановимся на проявлении этих процессов в почве.

Тонкодисперсные частицы сорбируют (притягивают) своей поверхностью катионы, находящиеся в растворе. Поэтому при фильтрации почвенных вод через почву из них поглощается часть растворенных катионов. Это явление получило название поглощательной способности почвы. Количество сорбированных катионов зависит от строения глинистых минералов и их количества. Самые распространенные в почвах глинистые минералы — дисперсные гидрослюды — поглощают катионов в несколько раз больше, чем каолинит. Особенно активно поглощают катионы гумусовые вещества. Коллоидный осадок гуминовых кислот поглощает катионов в десятки раз больше, чем глинистые минералы. Следовательно, чем более глинистая почва и чем больше в ней гумуса, тем выше ее поглощательная способность.

Между тонкодисперсным веществом и почвенными водами существует подвижное равновесие. Чем больше ионов данного элемента в растворе, тем больше их сорбируется. Например, в дерново-подзолистых почвах, в водах которых растворены фульвокислоты и поэтому содержится много ионов водорода, среди поглощенных

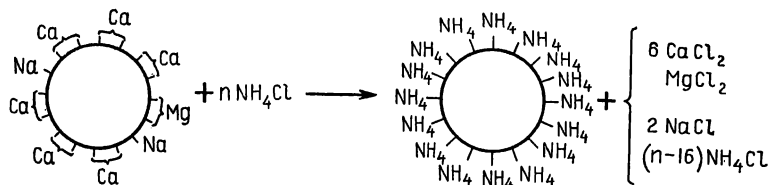


Рис. 17. Схематическое изображение обменной сорбционной реакции.

катионов будут преобладать катионы  $\text{H}^+$ . В черноземах, где почвенная влага содержит в избытке кальций, катионы этого элемента насыщают тонкодисперсную часть почвы.

Поглощенные катионы обладают свойством замещаться другими. Если на почву, насыщенную ионами кальция, подействовать раствором хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то двухвалентные катионы кальция будут вытеснены соответствующим числом одновалентных катионов аммония (рис. 17). Таким образом, в процессе поглощения происходит обмен ионов. В реакции обмена участвуют только сорбированные катионы, не образующие химических соединений. Катионы, входящие в состав органических или неорганических соединений, в этой реакции участвовать не могут.

Поглотительная, или обменно-поглоотительная, способность, открытая и изученная советским почвоведом-химиком К. К. Гедройцем, — одна из самых важных геохимических особенностей почвы. Благодаря ей почва приобретает свойства саморегулирующейся системы, поддерживающей свое состояние, несмотря на воздействие со стороны. Мы уже отмечали, что все реакции в почве протекают в водной среде. Кислотно-щелочные условия этой среды в каждом типе почв сложились на протяжении длительного времени в результате взаимодействия живых организмов и минералов. Изменение этих условий вызовет нарушение сложившегося равновесия. Например, усиление кислотности (т. е. увеличение концентрации водородных ионов) повлечет за собой угнетение организмов, нарушение биологического круговорота, растворение некоторых минералов. Однако благодаря обменно-поглоотительной способности почва обладает замечательным свойством буферности, противодействием нарушению равновесия. Если в почву добавить кислоту, то ее вредное влияние будет нейтрализовано самой почвой. Механизм этого процесса следующий. Появление кислоты в почвенных водах сопровождается увеличением концентрации водородных ионов. Это вызовет обменную реакцию: выделение поглощенных катионов кальция, натрия, калия и поглощение катионов водорода. В результате кислотность среды будет восстановлена до нормы, отвечающей условиям данного типа почв. Если же в почву добавить растворимые соединения кальция, то часть этого элемента будет поглощена и выделится эквивалентное количество катионов водорода.

Обменно-поглощительная способность играет главную роль в обеспечении непрерывного поступления азота, фосфора, калия и других элементов в биологический круговорот. Именно с этой способностью связано «таинство» перехода минеральных форм в живые.

Почвенное плодородие долгое время казалось людям чем-то волшебным и сверхъестественным. Однако в природе таинственным нам представляется лишь то, что неизвестно. Теперь мы знаем, что растение не может получать необходимые ему химические элементы ни из кристаллохимической структуры минералов, ни из крупной органической молекулы. Уже в конце прошлого века было установлено, что растения всасывают почвенную воду благодаря высокому осмотическому давлению клеточного сока. Всасывание идет через оболочку клеток, сквозь которую свободно проходят молекулы воды и ионы, но более крупные частицы проникнуть не могут. Следовательно, основная форма химических элементов, доступная для растений, — ионы в водном растворе.

Если растение выращивать в искусственной среде, например в сосуде с водой, то в нее можно внести растворимые соединения в таком количестве, которое полностью обеспечит весь физиологический цикл развития. Но в почве растворимые соединения не могут долго сохраняться, так как они будут вынесены атмосферными водами. Вот здесь и приходит на помощь механизм обменно-поглощительной способности. Катионы, находящиеся в сорбированном состоянии на поверхности почвенных частиц, настолько прочно связаны, что не могут вымываться просачивающимися водами. В

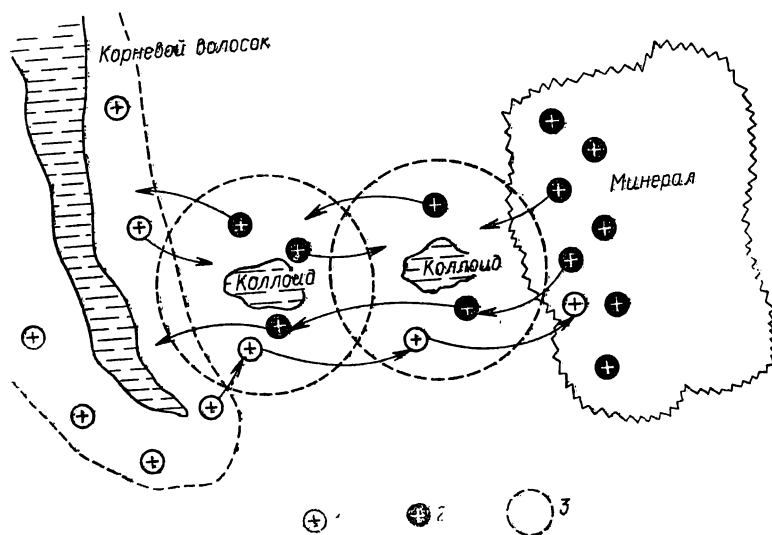


Рис. 18. Схема поглощения катионов корнями растений:

1 — катионы водорода; 2 — катионы металлов; 3 — нахождение поглощенных обменных катионов.

то же время эти катионы всегда могут перейти в раствор, будучи вытесненными ионами водорода.

Путь катиона из кристаллохимической структуры минерала в растение таков: минерал → раствор → поглощенное состояние → → раствор → растение. Одна из возможных схем этого процесса показана на рисунке 18.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЧВЫ И МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

В почве берут начало два крупнейших миграционных потока. Здесь начинается протяженная водная миграция химических элементов и их биологический круговорот. Исходный запас химических элементов, откуда они поступают в ту или другую систему миграции, содержится в горных породах, вернее, продуктах выветривания, на которых образованы почвы. Таким образом, почва наследует химический состав горных пород, однако содержание некоторых элементов изменяется под влиянием водной миграции и жизнедеятельности организмов.

Оценить влияние биологического круговорота на формирование химического состава почвы можно путем определения коэффициента биологического поглощения, рассчитанного исходя из кларков земной коры и среднего содержания элементов в наземной растительности. Чем больше коэффициент биологического поглощения, тем сильнее накапливается этот элемент в почве.

Влияние водной миграции проявляется в выносе химических элементов из почвы. Интенсивность этого процесса характеризуется коэффициентом водной миграции, который рассчитывается по значению кларков земной коры и среднего содержания элементов в сухом остатке речных вод. Чем больше этот коэффициент, тем меньше остается данного элемента в почве.

В результате совместного воздействия биологического круговорота и водной миграции элементов постепенно формируется химический состав почвы. Это отображено на графике (рис. 19), где верхняя ломаная линия показывает коэффициент биологического поглощения элементов, а нижняя — коэффициент их водной миграции. Заштрихованное поле дает представление о направленности процесса формирования химического состава почвы. В некоторых случаях результаты действия обоих процессов миграции совпадают. Например, цирконий не только слабо вовлекается в водную миграцию, но и ограниченно поглощается растительностью. В целом это способствует накоплению циркония в почве. В других случаях содержание элемента увеличивается или уменьшается в почве в результате преобладающего действия одного из процессов миграции. Так, под воздействием биологического круговорота аккумулируется азот. Иногда вынос элемента посредством водной миграции уравновешивается его накоплением при биологиче-

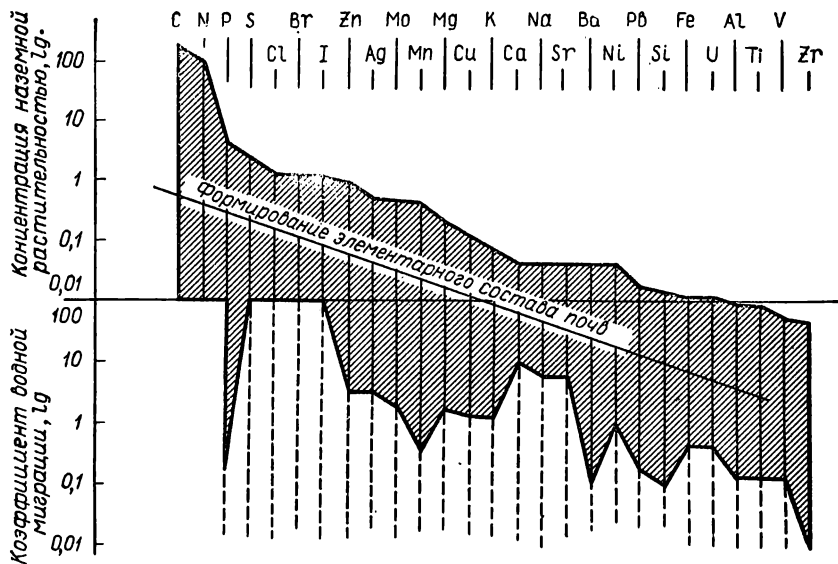


Рис. 19. Формирование элементарного состава почвы как результат совмещения биологического круговорота и водной миграции химических элементов.

ском поглощении. Содержание такого элемента в почве по сравнению с земной корой почти не меняется.

Конечно, состав почв складывается не только в результате взаимодействия горных пород с растительностью и природными водами. Как мы знаем, биологический круговорот связывает земную кору с атмосферой посредством обмена кислородом, углеродом и водой. Следовательно, почва является геохимической системой, в которой протекают процессы, обеспечивающие обмен вещества между земной корой, водной и газовой оболочками Земли.

Рассматривая геохимию земной коры, мы узнали о рассеянном состоянии химических элементов. Распространение рассеянных элементов не ограничивается земной корой. Они входят во все известные формы вещества — и твердые, и жидкие, и газообразные. Так, например, золото обнаружено в глубинных и осадочных горных породах, в воде и растениях, в различных живых организмах. Кларк золота очень мал — 0,00000043%. В 1 т горных пород содержится около 5 мг, в 1 м<sup>3</sup> морской воды — 0,004 мг этого благородного металла. Конечно, миллиграммы и их доли — ничтожные цифры. Но представим себе, сколько тонн горных пород в земной коре, сколько кубометров воды в Мировом океане, и мы поразимся, какое огромное количество золота на поверхности планеты. По этому поводу В. И. Вернадский писал: «Впечатление о ничтожности рассеяния в реальности исчезает; оно заменяется обратным: впечатлением грандиозности!».

Вернадский В. И. Избранные сочинения. М., 1954, т. I. с. 60.

Переходу в состояние рассеяния, по-видимому, способствует циклическая миграция элементов, охватывающая все верхние оболочки планеты. Геохимические циклы не замкнуты. В них не только вовлекаются огромные массы элементов, но наряду с этим значительная часть атомов выходит из генерального русла миграции и рассеивается в окружающей среде. Процессы рассеяния приобретают особое значение в почве, которую пронизывают самые мощные на поверхности Земли миграционные потоки.

В почве рассеянные элементы вовлекаются в биологический круговорот, а попадая в состав живого вещества, переходят в новое качество — они становятся микроэлементами. Чтобы разобраться в этом, вернемся к составу живого вещества. Присутствие в нем углерода, кислорода, водорода, кальция, калия, фосфора, серы хорошо объяснимо: все эти элементы входят в состав тканей, из которых состоят живые организмы. Каково же значение рассеянных элементов? Являются ли они случайными примесями или выполняют какую-то определенную роль в сложных системах живого вещества?

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 некоторые рассеянные элементы также являются примесями, но другие входят в состав соединений, играющих очень важную роль.

Сейчас каждый школьник знает, что в организме человека есть железо, которое входит в состав гемоглобина. Оно поступает из внешней среды с водой и пищей. Если организм будет получать недостаточное количество железа, то его нормальное состояние нарушается. Это часто наблюдается во многих странах с влажным тропическим климатом. Благодаря сильной выщелоченности почв в сельскохозяйственных культурах недостаточно железа. Это вызывает нехватку железа в организме человека и как следствие особую болезнь — анемию, поражающую преимущественно детей младшего возраста.

Подобно железу, рассеянные элементы входят в состав соединений, которые содержатся в небольшом количестве, но обеспечивают и регулируют жизненно важные биохимические процессы. К этим соединениям относятся витамины, ферменты, гормоны, играющие в живых организмах роль природных катализаторов. Особые активизирующие свойства гормоны и близкие им вещества приобретают благодаря рассеянным химическим элементам. При увеличении концентрации микроэлементы утрачивают свою особую функцию. Так мы встречаемся еще с одним проявлением основного закона материалистической диалектики — переходом количества в качество.

Здесь поучительно вспомнить историю одного открытия. Как известно, в организме человека очень важную роль играет щито-

видная железа. Нарушение деятельности железы вызывает различные тяжелые заболевания и сопровождается увеличением ее размеров, иногда очень сильным, вплоть до образования уродливого зоба. В начале прошлого века наполеоновская Франция вела бесконечные войны, для продолжения которых требовались все новые солдаты. С целью очередного пополнения армии представители власти проводили обследование селений в области Альп. Там было обнаружено большое число людей с огромными зобами, пораженных глухонемой и кретинизмом. Эти заболевания в горной местности были так широко распространены, что появился специальный приказ Наполеона, обязывающий выяснить причину этого явления.

Так как были известны старинные способы лечения зоба морскими растениями, в которых много йода, а этот химический элемент был только что открыт, то врачи предприняли попытки лечить им зоб. Но применение чистого йода вызывало тяжелые отравления людей. Поэтому это лечение было так скомпрометировано, что стали отрицать благотворное влияние малых концентраций йода. В то же время обнаруживались все новые факты, свидетельствующие о связи зобной болезни с недостатком йода.

В середине XIX в. французский химик А. Шатэн сообщил французской Академии наук данные об определении йода в почвах, воздухе, воде и продуктах питания в четырех районах Франции. Сопоставляя эти результаты с числом заболеваний, он пришел к выводу о том, что недостаток йода влияет на распространение болезни.

А. Шатэн был блестящим мастером химического анализа и мог обнаружить очень небольшие количества йода, но его современники не владели таким искусством. Поэтому специальный суд ученых при Французской Академии наук признал труды А. Шатэна несостоятельными. Лишь в самом конце XIX в. немецкие химики Е. Бауман и несколько позже А. Освальд установили, что в щитовидной железе имеется много йода и в ней образуются йодсодержащие гормоны<sup>1</sup>. Так было подтверждено важное физиологическое значение этого элемента.

Изложенная история хорошо иллюстрирует принципиально различный эффект действия макро- и микроколичеств химического элемента на живой организм. Для нормальной жизнедеятельности человеческого организма необходим рассеянный йод. Заболевания, вызванные его недостатком, нельзя лечить большими дозами этого элемента.

В качестве микроэлементов известны многие рассеянные элементы, а также некоторые элементы, содержащиеся в земной коре в большом количестве (например, железо). Среди микроэлементов важное место занимают тяжелые металлы (медь, цинк, свинец, никель, кобальт, молибден и др.). По данным В. А. Ковды, микро-

---

<sup>1</sup> Основной гормон щитовидной железы тироксин  $C_{15}H_{11}O_4NI_4$  содержит 65% йода.



элементы принимают участие в таких важнейших биохимических процессах, как дыхание (железо, медь, цинк, марганец, кобальт), фотосинтез (марганец, железо, медь), синтез белков (марганец, железо, кобальт, медь, никель, хром), образование крови (кобальт, медь, марганец, никель, цинк), белковый, углеводный и жировой обмен (молибден, железо, ванадий, кобальт, вольфрам, бор, марганец, цинк) и пр.

Энергичное поглощение живым веществом рассеянных элементов сказывается на повышенном содержании этих элементов в верхней части

почвы, обогащенной отмершими остатками растительных и животных организмов. По образному выражению одного из основателей геохимии — норвежского ученого В. Гольдшмидта, растения как насос перекачивают рассеянные элементы из коры выветривания в верхние горизонты почвы. Этот процесс настолько ярко выражен, что даже в почвах, энергично промываемых атмосферными и поверхностными водами, в гумусовом горизонте и в лесной подстилке содержатся рассеянные элементы (рис. 20).

Содержание рассеянных элементов в почвах показано на рисунке 21, для всех без исключения элементов оно сильно колеблется. Так, например, медь обычно встречается в количестве от нескольких миллиграммов на 1 кг почвы до 100 мг/кг. Пределы колебания никеля более широкие: от нескольких миллиграммов до нескольких сотен миллиграммов на 1 кг почвы. Реже бывают значения как значительно меньшие, так и более высокие.

Изменчивость содержания рассеянных элементов в почвах в значительной мере обусловлена составом почвообразующих пород. Почва формируется на молодых (в геологическом смысле) переотложенных продуктах выветривания. Большая часть переотложенных продуктов выветривания состоит из мелких обломков от 0,01 до 1 мм. Эти обломки выносились из разных районов. В северной половине европейской части СССР преобладают обломки минералов, принесенные из области Балтийского кристаллического щита (Карелия, Финляндия, Кольский полуостров). В Заволжье и Приуралье обломочный материал поступал с Уральских гор. В почвах Украины много обломков минералов, слагающих породы Украинского кристаллического массива. Особенности минералогического и химического состава горных пород областей сноса

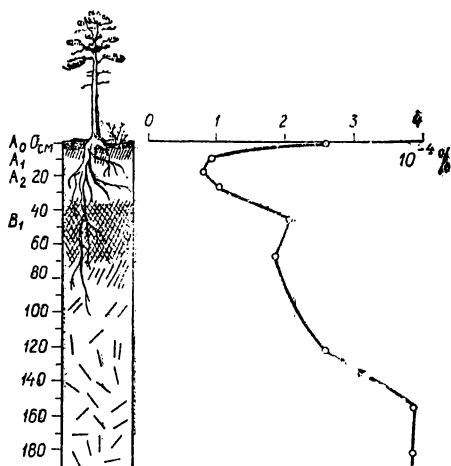


Рис. 20. Распределение молибдена по профилю дерново-подзолистой почвы.

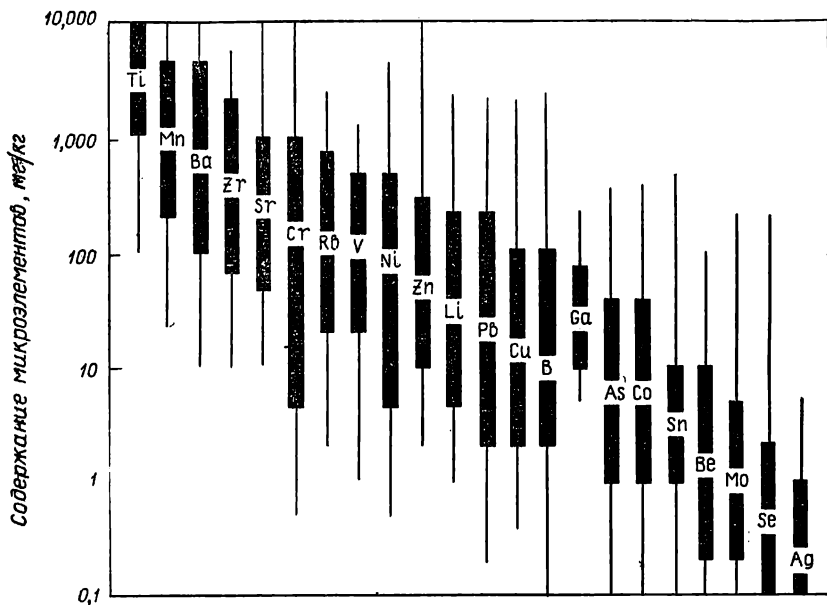
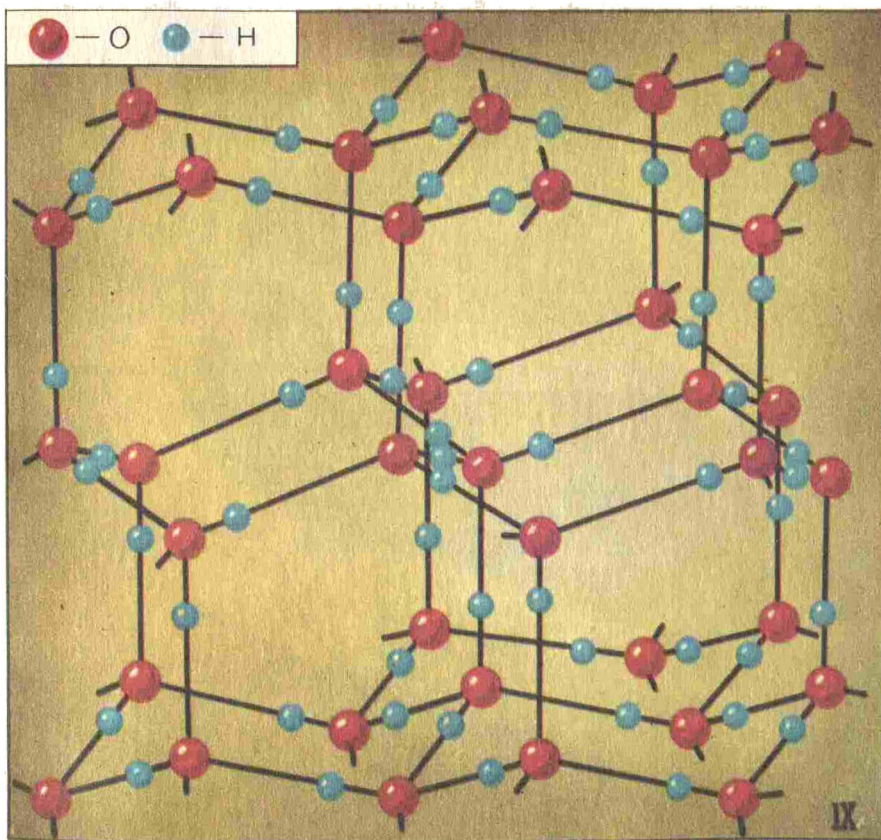
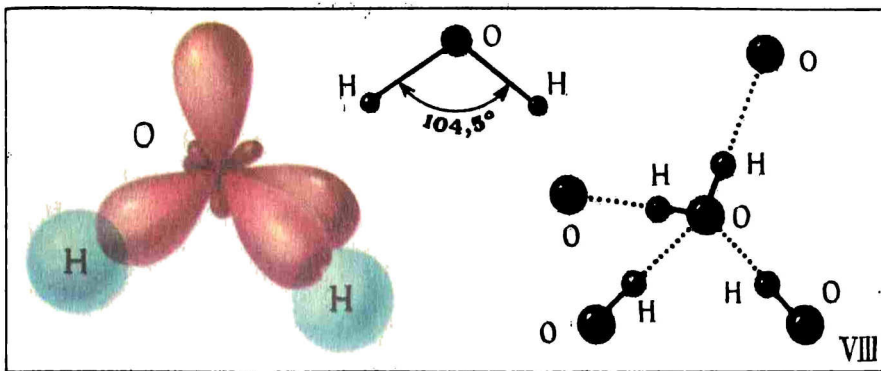


Рис. 21. Колебание содержания некоторых рассеянных химических элементов в почве (толстые линии). Тонкими линиями показаны менее типичные содержания (по Р. Митчеллу).

сильно влияют на состав почв. Так, например, среди обломков, принесенных с территории Карелии, много кварца, а в массе обломков, поступивших с хребтов Средней Азии, больше глубинных силикатов (полевых шпатов, слюд и др.). На Урале очень распространены так называемые зеленокаменные горные породы, содержащие много минералов зеленого цвета — эпидота, актинолита, хлорита. Среди них наиболее устойчив эпидот, поэтому им обогащены наносы, на которых образованы почвы Приуралья. А для центрально-нечерноземных районов характерны роговая обманка и гранат, принесенные из кристаллических пород Карелии и Кольского полуострова.

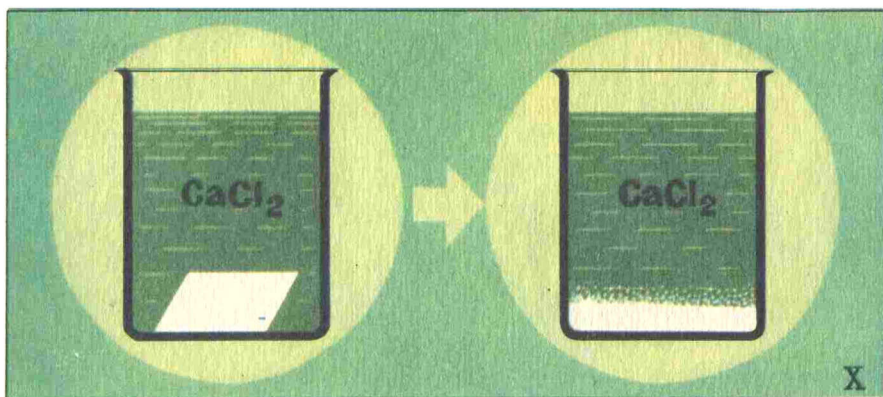
Перечисленные минералы содержатся в почве в небольшом количестве. Однако все они обладают большой массой, благодаря которой их можно выделить вместе. Если обломочную часть почвы высыпать в бромформ (жидкость с плотностью  $2900 \text{ кг/м}^3$ ), то тяжелые минералы опустятся на дно, а более легкие всплывут. В тяжелой фракции можно точно определить процентное содержание каждого минерала. При изучении состава тяжелой фракции почв на территории между Карелией и Уралом было обнаружено, как закономерно с запада на восток уменьшается количество типичных карельских минералов и возрастает содержание уральских (рис. 22).

Почему же, рассматривая проблему микроэлементов, мы обратились к минералам, слагающим почву? Во второй главе было показана

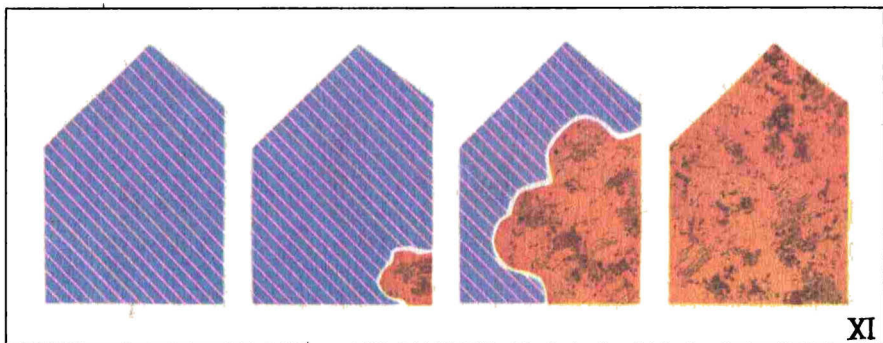


VIII. Слева — строение молекулы воды; в центре — угол, образованный направлениями связей атомов водорода; справа — схема водородных связей между молекулами воды.

IX. Предполагаемая структура воды.



X



XI



XII

X. Растворение кристалла мирабилита в растворе хлорида кальция и выпадение осадка сульфата кальция.

XI. Общая картина гипергенного метасоматического замещения.

XII. Схема действия реакционной микрозоны.

но, что рассеянные элементы существуют не сами по себе, а находятся в минералах. Особенно велико содержание рассеянных элементов в тяжелой фракции. Однако тяжелая фракция, как правило, содержится в очень небольшом количестве в почвах и поэтому не оказывает решающего влияния на общий состав почвы. Значительно ниже уровень содержания этих элементов в обломочных минералах легкой фракции, состоящих главным образом из полевых шпатов и кварца. В последнем особенно низкое содержание рассеянных элементов. Значит, чем больше кварца, тем ниже содержание этих элементов в общей массе почвы.

Кристаллохимическая структура почти всех глубинных минералов на поверхности Земли нарушается или перестраивается. При этом освобождаются и рассеянные элементы. Многие из них накапливаются в тонкодисперсных (глинистых) минералах, образующих фракцию частиц размером меньше 0,001 мм.

Таким образом, в зависимости от соотношения главнейших минеральных фракций содержание химических элементов в почве будет меняться даже в пределах одного района. На Русской равнине, например, содержание некоторых рассеянных элементов в песчаных почвах значительно меньше, чем в суглинистых. Изменчивость содержания рассеянных элементов в почвах главным образом обусловлена их неравномерным распределением в горных породах разных районов. Поэтому в наносах, поступивших с Урала, больше меди, ванадия, никеля, кобальта, хрома, но меньше свинца, цинка, циркония, чем в наносах, источником которых была Кольско-Карельская область. Почвы наследуют и сохраняют эти геохимические особенности. Всем хорошо известны области и зоны почв одного типа. Так, например, непрерывная зона черноземов тянется от западных границ СССР до Алтая. В пределах таких зон выделяются минералого-геохимические провинции, различающиеся содержанием минералов и рассеянных элементов. Соответственно в

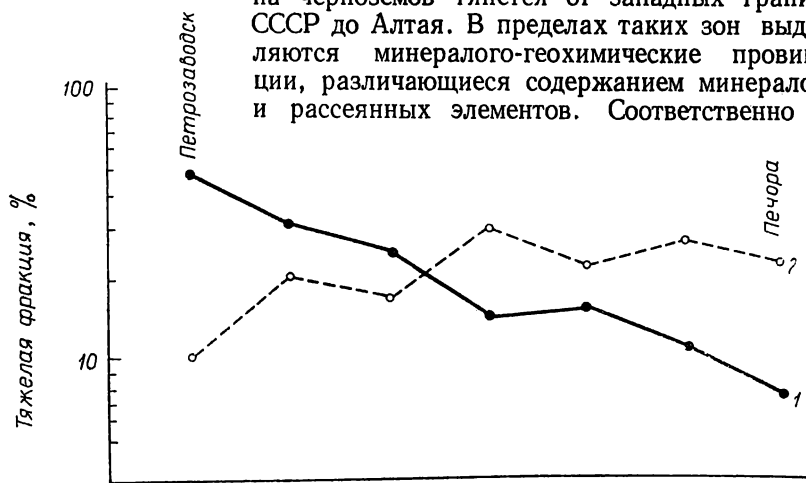


Рис. 22. Изменение содержания роговой обманки (1) и минералов группы эпидота (2) в почвообразующих породах от Карелии до бассейна Печоры.

каждой провинции неодинаковое количество микроэлементов со-  
держится в живых организмах и участвует в биологическом круго-  
вороте.

## ОБМЕН ВЕЩЕСТВА В БИОСФЕРЕ

В 20-х годах текущего столетия В. И. Вернадский разработал учение о биосфере как о поверхностной части нашей планеты, охваченной жизнью. Характерной особенностью биосферы является развитие живого вещества в условиях неравномерного содержания химических элементов на поверхности Земли. Мы уже знакомы с тем, как велики колебания в количестве металлов в почве (рис. 21, с. 144). Живое вещество очень пластично приспосабливалось к этому. Нет сомнения в том, что разнообразие и гибкость форм жизни в значительной мере связаны с этой особенностью биосферы.

Состав земной коры очень неоднороден. Если бы имелась техническая возможность увидеть его со спутника, то поверхность суши предстала бы перед космонавтом в виде сложной мозаики участков, отличающихся неодинаковым содержанием элементов. Существуют обширные территории с более или менее хорошо выдержанным составом почвообразующих пород. Наряду с этим имеются участки, резко отличающиеся уровнем содержания одного или нескольких элементов.

Местные отклонения от общепланетарных величин — кларков — оказывают влияние на геохимические процессы, протекающие в биосфере. Степень такого отклонения характеризует уже известный нам показатель — кларк концентрации (с. 45). Он показывает, насколько изменяется содержание какого-либо химического элемента в данной породе по сравнению со значением его кларка. Особенно важно установить кларки концентрации рассеянных элементов, содержание которых меняется в сотни и тысячи раз. Определение кларков концентрации этих элементов в почвах Советского Союза позволило вскрыть некоторые важные геохимические закономерности. Оказалось, что содержание большей части рассеянных элементов (особенно металлов) в почвах ниже, чем в земной коре. Это вполне естественно, так как почвы сформированы на продуктах выветривания, которые многократно переотлагались. Выделяется группа химических элементов, кларк концентрации которых приближается к единице и иногда превышает ее. В нее входят галлий, марганец, цинк, бериллий. Особое положение занимают стронций и барий, кларки концентрации которых в зависимости от местных условий меняются в десятки и более раз.

Таковы общие особенности концентрации рассеянных элементов в почвах и почвообразующих породах. На этом фоне выделяются местные (провинциальные) отклонения. Так, например, в почвообразующих породах Казахстана относительно повышена концентрация титана, ванадия, меди и свинца, на Устурте — стронция,

на Русской равнине — циркония, в Приуралье — никеля и кобальта.

В какую бы сторону ни было направлено отклонение — в сторону повышения или понижения, оно должно отражаться на биологическом круговороте элементов и составе местных живых организмов. В первую очередь это относится к растениям, получающим излишне высокие или ненормально низкие дозы элементов из почвы. Как отмечено в предыдущей главе, в результате длительной эволюции растительные организмы приспособились к определенному количеству химических элементов, вовлекаемых в биологический круговорот. Очень сильное отклонение от этого вызывает нарушения в организме, иногда настолько резкие, что это проявляется во внешнем облике растений.

На участках выхода на поверхность рудных месторождений и почвы и воды сильно обогащены металлами, образующими руду. А. Л. Ковалевский обнаружил, что некоторые растения обладают механизмом, препятствующим поглощению химических элементов сверх определенного уровня.

Обычно на живых организмах отражается недостаток или избыток рассеянных элементов, так как их содержание очень сильно колеблется в земной коре. Однако известны случаи недостаточности и макроэлементов. В середине прошлого века в трудах императорского Вольного экономического общества появилась статья об уродливости жителей берегов речки Урова в Восточной Сибири. Автор статьи И. М. Юренский так описал поразившую его картину.

Население одной из речек Забайкалья было поражено какой-то странной болезнью, отражавшейся на строении костей. Болезнь начиналась с 8—10 лет и к 25 годам прекращалась, оставляя тяжёлые увечья, уродуя руки и ноги, снижая работоспособность людей. Болезнь получила название уровской, по месту, где она была впервые обнаружена. Значительно позже был изучен баланс пищевых рационов населения. Оказалось, что здесь потребляют очень мало кальция — в два раза меньше нормы, к тому же он очень плохо усваивается. Значительно позже академик А. П. Виноградов обнаружил, что причиной заболевания являлся не только недостаток кальция, но и избышек стронция. Этот элемент как бы занимает место кальция в костях, способствуя искривлению костей растущего организма.

Неоднородность биосферы проявляется не только в неодинаковом распределении химических элементов в почве. Чем подробнее ученые познают поверхность нашей планеты, тем ярче вырисовывается неравномерность ее состава и строения. Неоднородно строение океана и суши. Африка непохожа на Евразию, Северная Америка — на Южную. Внутри континента можно выделить большие области и зоны, различающиеся между собой. Все более подробно разделяя территорию, мы наконец выделим участки, в пределах которых все будет однородно: одинаковые рельеф и горная порода, один и тот же микроклимат, однотипные почвы и растительность.

Это и будет пространственной единицей биосферы на суше. Назовем эту единицу элементарным ландшафтом.

Как капля морской воды отражает состав океана, так элементарный ландшафт отражает структуру всей биосферы. Он состоит из многих частей (компонентов): из горной породы, почвы, насыщающих ее микроорганизмов, растений, животных. Он связан с атмосферой, откуда приходят живительные дожди, вода которых омывает почву и выносит растворимые соединения. Растения выделяют в атмосферу кислород и захватывают из нее оксид углерода (IV), а из почвы — зольные элементы. Микроорганизмы разлагают мертвое органическое вещество, выделяют в атмосферу оксид углерода (IV) и освобождают зольные элементы, которые вновь вовлекаются в биологический круговорот. Все происходит как во всей биосфере. Разница в том, что биосфера огромна и ее компоненты не остаются постоянными: меняются климатические условия, леса сменяют степи, одни типы почв — другие, а в элементарном ландшафте компоненты сохраняют свое постоянство. Связь всех компонентов в единую систему осуществляется путем обмена вещества и энергии. Это проявляется в виде миграции химических элементов.

Существование ландшафта, иными словами, функционирование системы, возможно только благодаря обмену, перераспределению химических элементов. Следовательно, сущность этой системы можно выразить, если измерить внутриландшафтный обмен вещества, т. е. количественно определить интенсивность перераспределения химических элементов между компонентами ландшафта.

Ландшафт как система имеет исходный запас химических элементов, содержащихся в почвообразующей породе. Исходное содержание каждого элемента может быть охарактеризовано кларком концентрации. В результате процессов, протекающих в почве, часть химических элементов приобретает подвижность и вовлекается в миграцию. Основными ее формами являются биологический круговорот и водная миграция. Поэтому необходимо количественно оценить перераспределение химических элементов, во-первых, между исходной почвообразующей породой и растительностью и, во-вторых, между исходной почвообразующей породой и природной водой. Это достигается определением коэффициентов водной миграции (с. 59) и биологического поглощения (с. 128).

К настоящему времени собрано много данных по взаимодействию горных пород и поверхностных вод в разных географических условиях. В целом подтвердились закономерности, установленные академиком Б. Б. Полюновым. Коэффициент водной миграции ( $K_v$ ) кальция имеет значение в несколько единиц (обычно не более 9), магния — несколько меньше. Значение  $K_v$  натрия и калия колеблется около 1, часто для калия отмечается десятками долями. Кремний имеет  $K_v$ , равный 0,1—0,2 и меньше, железо и марганец — около 0,5. Очень большое значение  $K_v$  для хлора, сульфатной серы, иода, бора объясняется их приносом с океаническими воздушными массами. Каждому элементарному ландшафту отвечает определен-



ная комбинация значений  $K_v$  для разных химических элементов. Многие рассеянные металлы обладают высокой миграционной способностью и  $K_v$  более 1. К ним относятся цинк, молибден, марганец, медь и др. В то же время некоторые металлы имеют низкую миграционную способность. Коэффициент водной миграции железа, никеля, кобальта, ванадия, титана, циркония измеряется десятками и сотыми долями.

Очень интересные данные обнаружены при определении коэффициентов биологического поглощения ( $K_6$ ) рассеянных элементов. Все типы растительности усиленно поглощают марганец, цинк, молибден, медь, никель, серебро, возможно, барий и стронций,  $K_6$  которых составляет от нескольких единиц до нескольких сотен. Другая группа рассеянных элементов так слабо поглощается растениями, что  $K_6$  составляет десятые или сотые доли. Таковы цирконий, титан, ванадий и некоторые другие. Наконец, есть элементы, содержащиеся в золе растений примерно в таком же количестве, что и в почве.  $K_6$  их около 1. Отмеченные закономерности биологической аккумуляции рассеянных элементов, по-видимому, имеют глубокое физиологическое и эволюционное обоснование.

На фоне этих общих закономерностей проявляется влияние местных условий. Для таежной растительности характерен резкий контраст между накоплением разных групп рассеянных элементов, достигающий 10 000 — 100 000. В других ландшафтах разница коэффициентов  $K_6$  разных элементов не превышает 10—100. Некоторые элементы сильно поглощаются растительностью в одних ландшафтах, но слабо — в других.

Для распределения вещества внутри ландшафта важное значение имеют элементы, в большом количестве растворяющиеся в поверхностных и почвенных водах и создающие кислотно-щелочные условия. Это влияет на растворение или выпадение в осадок других элементов, определяет тип миграции. Такие элементы называют типоморфными. Поясним их значение примером. В степях, где типоморфным элементом является кальций, в воде растворено много его ионов. Поэтому воды здесь жесткие, имеют слабощелочную реакцию (рН 7—8,5). В такой среде катионы металлов малоподвижны. Поверхность крупных гумусовых молекул и глинистых частиц насыщена сорбированными ионами кальция, в результате чего образуются прочные агрегаты. Это препятствует процессам вымывания. В таких условиях почва содержит много рассеянных элементов и обладает высоким плодородием, в растениях много кальция и микроэлементов,<sup>2</sup> а травоядные животные не ощущают недостатка в минеральных солях. А. И. Перельман удачно назвал типоморфные элементы геохимическими диктаторами, так как они определяют поведение других элементов.

Чтобы элемент мог быть типоморфным, прежде всего его должно быть много. Поэтому типоморфными обычно являются главные химические элементы, имеющие большой кларк. Кроме того, элемент должен находиться в такой форме, которая допускает его переход

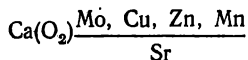
в растворимое состояние. В некоторых ландшафтах очень много кварца. Но кремний, входящий в прочную и устойчивую структуру этого минерала, с трудом освобождается, поступает в воду в небольшом количестве и не может оказывать сильного воздействия на состав вод и растений.

Рассеянные элементы, принимающие активное участие в биологической или водной миграции, не могут играть роли типоморфных, так как их кларк менее 0,01%. В то же время они характеризуют процесс внутриландшафтного перераспределения, имеют важное значение как микроэлементы. Поэтому их называют индикаторными. Когда концентрация рассеянных элементов возрастает в сотни и тысячи раз по сравнению с обычной, они могут играть роль типоморфных. Такие случаи бывают на выходах рудных месторождений, где содержание металлов сильно увеличено.

Любой элементарный ландшафт может быть охарактеризован особой геохимической формулой, имеющей вид неправильной дроби. В числителе указываются индикаторные рассеянные элементы, у которых коэффициент биологического поглощения больше коэффициента водной миграции, в знаменателе — элементы с обратными соотношениями  $K_6$  и  $K_в$ . Таким образом выделяются две основные группы индикаторных элементов, аккумулирующиеся в растительности (числитель) и в водах (знаменатель). На месте целого числа записывается типоморфный элемент.

В обмене веществ внутри ландшафта важную роль играют газы: кислород, углекислый газ и сероводород. Их присутствие в водах обуславливает окислительно-восстановительные условия, которые в свою очередь регулируют водную миграцию многих химических элементов, особенно металлов. Содержание растворенных газов обусловлено взаимодействием вод не с минеральной частью почв, а с почвенным и атмосферным воздухом. Поэтому газы, растворенные в воде, указываются в скобках после типоморфных элементов.

Так, например, степной ландшафт предгорных равнин северо-восточного склона Кавказского хребта характеризуется следующей формулой:



Эта формула означает, что перераспределение химических элементов в данном ландшафте происходит в условиях обилия ионов кальция в поверхностных водах и свободного доступа кислорода, т. е. в слабощелочной, окислительной среде. В биологический круговорот активно вовлекаются молибден, медь, цинк, марганец, а в водах особенно энергично накапливается стронций.

Миграция химических элементов связывает между собой не только составные части ландшафта, но и целые группы отдельных ландшафтов. Наиболее хорошо изучена геохимическая связь ландшафтов посредством водной миграции. При этом важное значение имеют формы рельефа поверхности.

Процессы внутриландшафтного обмена элементов на возвышенностях совершаются сравнительно независимо от окружающей местности. Поэтому такие ландшафты геохимии называют *автономными*. Геохимический обмен в понижениях рельефа протекает в значительной мере под влиянием тех процессов, которые происходят на более высоких участках. Химические элементы, выносимые с возвышенностей стекающими поверхностными и грунтовыми водами, поступают в понижения и включаются там в биологический круговорот или накапливаются в воде. Поэтому ландшафты, расположенные в отрицательных элементах рельефа, в геохимии принято именовать *подчиненными*. Зависимость подчиненных ландшафтов от автономных получила название *геохимического сопряжения*. Это явление очень широко распространено. В результате на поймах рек накапливаются азот, кальций, фосфор, калий, многие рассеянные элементы, вынесенные с площади водосбора реки. На дне степных западин образуются конкреции оксидов железа и марганца за счет выноса этих элементов из окружающих земель. В тропических странах в период дождей низменные равнины превращаются в непроходимые болота. Стекающие с высоких плато воды выносят железо, иногда алюминий и более редкие металлы — титан, хром, ванадий, никель, кобальт, медь, цинк. В сухой период вода спадает, и в почве на небольшой глубине накапливаются гидроксиды железа и алюминия, обогащенные рассеянными металлами. Из года в год повторяется этот процесс, и в конце концов образуются мощные железистые плиты. Пройдут века, рыхлый слой почвы смочут дожди, и на поверхность выступят бурые панцири латеритов, бронирующие от размыва обширные площади.

Огромное влияние оказывает геохимическое сопряжение на биологический круговорот. В растительности подчиненных ландшафтов зольных элементов в несколько раз больше, чем в автономных. Торф низинных болот содержит очень много минеральных веществ, зола в нем нередко составляет 30%. Соединения фосфора, выносимые из окружающих почв, накапливаются в низинных болотах в таком количестве, что возникают скопления белого вивианита  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Частично окисляясь, он превращается в минерал красивого ярко-голубого цвета — бета-керченит.

Водная миграция элементов на поверхности Земли тесно связана с климатическими условиями. Если атмосферные осадки превышают испаряющуюся влагу, то происходит регулярное промывание почвы. Такие условия благоприятны для развития лесной растительности и образования хорошо растворимых гумусовых кислот. Промывая почву, кислые воды выносят также железо, марганец и другие металлы. В засушливых районах вся атмосферная влага испаряется и поглощается растениями, поэтому почва не промывается. Воды имеют щелочную реакцию, содержат много катионов кальция, натрия, магния. В таких условиях лесная растительность существовать не может; она сменяется травами степей и саванн. Биологический круговорот приобретает совсем иной характер, а в

воде активно мигрируют уже не тяжелые металлы, а такие элементы, как фтор, хлор, стронций, селен.

Изменение концентрации химических элементов в ландшафтах в зависимости от водной миграции сказывается на состоянии живых организмов. Хорошо известны многочисленные случаи отрицательного влияния на растительность как избытка, так и недостатка минеральных солей в воде. Всем знакомая географическая зональность — закономерная смена природных зон — имеет не только климатическое, но и геохимическое обоснование.

В тундровых и таежных ландшафтах недостаток ряда элементов, в первую очередь кальция. Этот элемент сильно вымыт из почв, а его подвижные формы прочно удерживаются в биологическом круговороте. Поэтому кальция мало в таежных реках. Их вода так слабо минерализована, такая мягкая, что кажется дистиллированной. Это отражается на пониженном содержании кальция в таежной растительности. Недостаток этого элемента ощущают дикие травоядные животные, которые летом пьют морскую воду или лижут соленые выцветы, чтобы возместить недостаток солей в организме. По этой же причине олени весной поедают яйца и помет птиц, кости павших животных и морские водоросли. Нехватка кальция и других элементов отражается даже на организме человека, особенно детском. У них повышается заболеваемость рахитом. Для восполнения солей в пищевой рацион населения некоторых полярных территорий добавляют к водопроводной воде морскую, которую подают по специальным трубопроводам, а также завозят пищевую соль, обогащенную кальцием и магнием.

Обратное явление наблюдается в засушливых районах, где ландшафты перегружены кальцием. Поверхностные воды сильно минерализованы, жесткие. Потребление такой воды в некипяченом виде способствует перегрузке человеческого организма солями кальция и появлению мочекаменной, желчекаменной и других болезней.

Диапазон содержания в поверхностных водах некоторых рассеянных элементов так велик, что это также сказывается на здоровье человека. Подчеркнем, что речь идет не о высоких или непомерно низких концентрациях, связанных с аномальным содержанием элементов в горных породах, а о концентрациях, обусловленных особенностями водной миграции в разных географических условиях. В качестве примера рассмотрим влияние содержания фтора в природных водах на организм человека.

Кларк фтора в земной коре довольно значительный — 0,027%, миграционная способность такая же высокая, как у хлора. Поэтому этот элемент легко выщелачивается из горных пород и мигрирует в поверхностных водах. Однако в зависимости от географических условий содержание фтора в воде меняется от тысячных долей миллиграмма на 1 л до 10 мг/л и более. Оптимальное для человека значение — от 0,5 до 1,0 мг/л. Более высокая цифра вызывает заболевание флюорозом. Не очень высокая концентрация

фтора ведет к разрушению эмали зубов. Это явление распространено в засушливых южных районах США и известно под названием «крапчатая эмаль», «техасские зубы». Сильно повышенное содержание фтора обуславливает более острые формы флюороза. В некоторых районах Марокко бытует болезнь дармус, поражающая животных и людей. Больные не могут потреблять более или менее плотную пищу из-за разрушения зубов и десен. В то же время очень небольшое количество фтора (менее 0,5 мг/л) так же отрицательно влияет, способствуя разрушению зубов, кариесу. Поэтому в странах, где этого элемента в водах мало, питьевую воду искусственно фторируют.

Следует еще раз обратить внимание на то, что количество фтора в поверхностных водах главным образом зависит от географических условий, а не от его наличия в горных породах. На территории Социалистической Республики Вьетнам поверхностные воды выносят фтор из горных районов, причем содержание этого элемента в воде небольшое и заболевания флюорозом отсутствуют. На прибрежной равнине начинается интенсивное испарение воды, в результате которого концентрация фтора увеличивается, превышая допустимый уровень и вызывая многочисленные заболевания.

Сложность обмена химических элементов в биосфере проявляется не только в разных видах миграции, но и в неодинаковом охвате территории этими видами. Биологический круговорот происходит на небольшом участке. Однако это движение химических элементов находится под влиянием водной миграции, которая геохимически связывает цепь элементарных ландшафтов. В свою очередь водная миграция элементов зависит от воздушной миграции, объединяющей огромные площади суши и всю сушу с океаном.

Еще Ф. Кларк подсчитал, что на поверхность суши ежегодно поступает 1800 млн. т солей с атмосферными осадками, т. е. 1,35 ц/га. Это составляет примерно  $\frac{2}{3}$  ионного стока со всей площади суши. В атмосферных осадках главными ионами являются  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Их содержание в среднем составляет 0,5—10 мг/л. Значительные массы этих ионов совершают огромный круговорот в системе суша → океан → суша благодаря водной и воздушной миграции.

В настоящее время в ряде стран подробно изучен химический состав атмосферных осадков. Например, поступление кальция из атмосферы на протяжении года меняется от 3,0 кг/га на севере Европы до 8—16 кг/га в центральных районах европейской части СССР и до 33 кг/га на территории Украины (рис. 23). Для хлора установлено другое распределение: наибольшее его количество (более 10 кг/га) выпадает из атмосферы в приморской полосе на севере и на юге, а наименьшее — в центральных районах (6 кг/га и меньше) (рис. 24).

В воздушную миграцию вовлекаются не только перечисленные выше элементы. В 1 л атмосферных осадков обнаружены в ко-

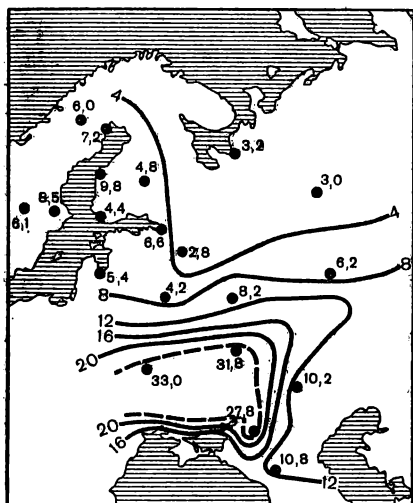


Рис. 23. Годовое количество кальция, поступающее в почву с осадками (в кг/га).

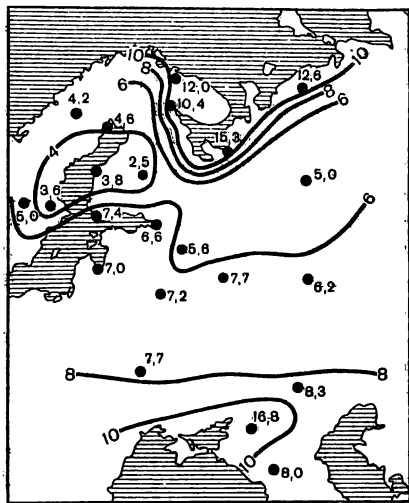


Рис. 24. Годовое количество хлора, поступающее в почву с осадками (в кг/га).

личестве десятитысячных и стотысячных долей миллиграмма кремний, алюминий, железо, фосфор, медь, цинк, а в еще меньшем количестве — многие другие.

Есть рассеянные элементы, миграция которых осуществляется преимущественно через атмосферу, например иод. Его кларк в земной коре равен 0,00004%. По значению кларков к иоду наиболее близки сурьма (0,00005%) и серебро (0,000007%). Эти элементы образуют многочисленные природные соединения: сурьма — 74, серебро — 50 минералов. В отличие от них известно всего лишь 8 минералов иода, и встречаются они очень редко. Следовательно, основная масса иода находится в рассеянном состоянии. Из земных недр он выносится с вулканическими извержениями, горячими минеральными водами и газами. На поверхности Земли большая часть этого элемента сосредоточена в Мировом океане. В 1 л морской воды в среднем содержится 0,00005 г иода, в сухом остатке морской воды — 0,014%; это почти в 400 раз больше, чем в земной коре.

Живое вещество очень активно поглощает иод. Среднее содержание этого элемента в золе растений составляет 0,005%, следовательно, в биологический круговорот он вовлекается в 100 раз интенсивнее, чем кальций, калий, магний. Особенно велика концентрация иода в морской растительности. В водорослях ламинариях содержание иода достигает 1% от массы зола. Именно в золе водорослей и был открыт этот элемент французским фармацевтом Б. Куртуа в 1811 г.

На сушу иод поступает в результате воздушной миграции. Механизм этого процесса таков. В морской воде образуется молекулярный иод  $I_2$ , который выделяется в атмосферу. По подсчетам японского геохимика Мияке, в течение года с поверхности океана в атмосферу переходит 50 000 т иода. В прибрежной полосе воздуха обогащается этим элементом и его соединениями (например, иодистым метилом), образующимися при гниении водорослей. По мнению академика А. П. Виноградова, основные пути поступления иода в атмосферу следующие (на протяжении года) (табл. 22):

Таблица 22

Источник иода	Масса иода, в т
Испарение с поверхности океана	500 000
С морскими брызгами	5 000
В результате разложения органического вещества	1 000
При вулканической деятельности	1 200
При сжигании топлива	3 000

Из приведенных данных следует, что главным источником поступления иода в атмосферу являются не вулканы, а Мировой океан.

Воздушные массы переносят иод в пределы суши, а с атмосферными осадками он поступает в почву. Поэтому обеспеченность растительных и животных организмов суши иодом зависит от близости к морю. В одном из приморских районов А. П. Виноградов обнаружил, что почва у берегов моря содержит 0,0023% иода, в 10 км от берега — почти в 10 раз меньше (0,00052%), а в 15 км — еще меньше (0,00009%). В атмосфере элемент убывает не так быстро. В среднем над морем в 1 м<sup>3</sup> воздуха содержится около 0,5 мкг<sup>1</sup> иода. По мере удаления в глубь материка его содержание снижается до 0,01 мкг/м<sup>3</sup>. Уменьшение иода в атмосферных осадках видно из следующих данных: содержание иода в Париже — 50 мкг/л, в Мюнхене — 2 мкг/л, в Московской области — 0,9 мкг/л.

То обстоятельство, что основные массы иода вовлекаются в атмосферную миграцию, не только представляет теоретический интерес, но и имеет весьма важное значение для здоровья людей. Так как содержание элемента в атмосферных осадках очень быстро убывает с удалением от моря, то его недостаток ощущается на огромной территории. В предыдущем разделе рассказывалось о важной физиологической роли элемента и о заболеваниях, связанных с его дефицитом. По данным Всемирной организации здравоохранения, в 1957 г. от иодной недостаточности страдало свыше 200 млн. человек. Специалисты считают, что зобная болезнь — одно из наиболее распространенных заболеваний, такое же, как туберкулез или малярия.

<sup>1</sup> Микрограмм (мкг) — одна миллионная доля грамма.

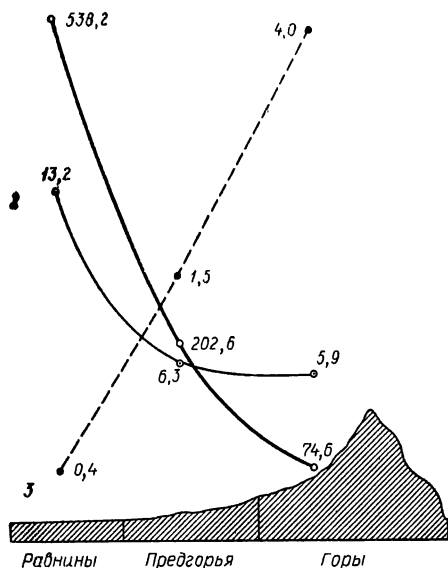


Рис. 25. Связь содержания йода с распространением зобной болезни в горной области (по Ю. Антонову):

1 — количество йода в мкг на 100 г почвы; 2 — количество йода в мкг на 100 г зерна пшеницы; 3 — процент населения, больных зобом.

рая форма зобной болезни, с чем столкнулись интенданты Наполеона.

На территории нашей страны зобная болезнь наблюдалась на Кавказе, в горах Средней Азии, особенно на Памире, и в других горных областях. Советской службой здравоохранения была проведена большая работа по борьбе с этой тяжелой болезнью. В опасных районах используется йодированная пищевая соль, которую готовят внесением 10 г йодида калия на 1 т поваренной соли. Искусственное введение йода в пищевой рацион населения помогло уменьшить заболеваемость.

В силу того что основная масса атмосферных осадков выпадает у подножия гор, в горные районы поступает йода значительно меньше, чем на окружающие равнины. К тому же в горах происходит очень интенсивный смыв и вынос растворимых соединений. Поэтому в высокогорных местностях особенно остро проявляется нехватка йода. Исследования, проведенные в одной горной области, показали четкую зависимость между распространением зобной болезни и высотой над уровнем моря. Как видно на рисунке 25, с высотой местности резко снижается содержание йода в почве, в зернах пшеницы и так же резко возрастает количество заболеваний. Именно по этой причине в высокогорных районах Альп так широко была распространена ост-



# ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Не будем, однако, слишком обольщаться нашими победами над природой... Каждая из этих побед имеет, правда, в первую очередь те последствия, на которые мы рассчитывали, но во вторую и третью очередь совсем другие, непредвиденные последствия, которые очень часто уничтожают значение первых.

Ф. Энгельс

(Маркс К. и Энгельс Ф. Собр. соч. М., 1961, т. 20, с. 495—496)

## ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЧЕЛОВЕЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

До сих пор мы рассматривали закономерности природных процессов миграции. Однако в установившееся течение геохимических процессов властно вторгается производственная деятельность человеческого общества.

С самых первых этапов своей истории человек использовал химические элементы. Вначале это были легко выплавляющиеся металлы, такие, как медь и олово, или элементы, встречающиеся в свободном, самородном, состоянии, такие, как золото и сера. На рисунке 26 показана динамика открытия и использования химических элементов на протяжении исторического времени. К началу нашей эры люди знали углерод, серу, железо, медь, серебро, золото, олово, свинец. Конечно, с учетом разных соединений в практической деятельности использовалось значительно большее число элементов, хотя никто и не подозревал об их существовании. Интересно, что первыми были освоены вовсе не те элементы, которых много в окружающей человека среде. Люди брали от природы в первую очередь то, в чем остро нуждались и что они могли использовать на определенном уровне развития. Главный элемент земной коры — кислород — был открыт только в 1771 г., занимающий второе по содержанию место кремний — в 1824 г., находящийся на третьем месте алюминий — в 1827 г. В то же время золото (кларк равен 0,000 000 43%) или олово (кларк равен 0,000 25%) известны с незапамятных времен.

В средние века благодаря алхимикам были обнаружены ртуть, мышьяк и сурьма. В XVI в. была открыта платина, в XVII в. — цинк и фосфор, а в следующем столетии — металлы кобальт и никель, газы водород, азот и кислород. В конце XVIII в. закладываются основы химии как науки. В это время открывают хлор, марганец, молибден, теллур, вольфрам, цирконий, уран, титан,

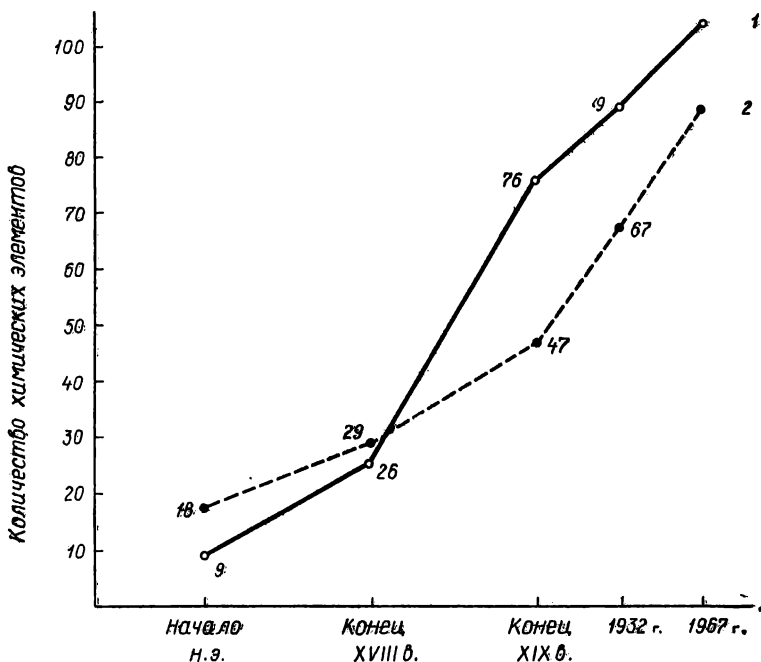


Рис. 26. Открытие (1) и использование в общественном производстве (2) химических элементов.

итрий, хром, бериллий. В начале XIX в. ученые выявляют калий, натрий, кальций, магний, барий, стронций, индий, кадмий, селен, лантан. Несколько позже открывают бром, алюминий, торий, ванадий, рутений. После создания метода спектрального анализа в 1859 г. были обнаружены редкие и рассеянные элементы — рубидий, цезий, таллий, индий и др. К моменту замечательного открытия Д. И. Менделеевым периодического закона было уже известно более 60 химических элементов.

Бурно развивающаяся химическая наука намного обогнала практику. В конце XIX в. в производстве использовалась примерно лишь половина обнаруженных элементов. Однако этот разрыв вскоре начал сокращаться и к 30-м годам нашего века из 88 известных химических элементов 67 использовались в разных отраслях производства. В наше время все естественные элементы находят практическое применение. Более того, человек стал искусственно получать и частично использовать элементы, которые в земной коре не существуют.

Неизмеримо возросла масса элементов, ежегодно используемых в промышленности и сельском хозяйстве. Приведем один пример. В 1885 г. во всем мире было добыто всего 3 т алюминия. Этот элемент рассматривался в качестве интересной редкости, из него

делали ювелирные изделия. Но с начала текущего столетия выработка алюминия нарастает быстрыми темпами: 1913 г. — 60 тыс. т, 1937 г. — 500 тыс. т, 1940 г. — 747 тыс. т, во время второй мировой войны — около 2 млн. т. В 1966 г. только в капиталистическом мире произведено 5,7 млн. т этого металла.

Вторая половина XX в. характеризуется гигантским ростом потребления минеральных ресурсов. В орбиту промышленного использования вовлекаются в нарастающем количестве различные виды полезных ископаемых, как традиционные, применявшиеся с отдаленного времени, так и новые. Добыча железных руд обеспечивает бесперебойную работу предприятий тяжелой индустрии. Месторождения угля, нефти и газа являются основными источниками энергии, а также сырья для химической промышленности. Цветные металлы необходимы для самых различных отраслей: машиностроения, приборостроения, промышленности, средств транспорта и обороны, для энергетического хозяйства и пр. Без редких химических элементов невозможно развитие новых отраслей промышленности: электроники, радиотехники, реактивной техники. Рост производства сельскохозяйственных продуктов связан с нарастающим использованием минеральных удобрений. Во всем мире ежегодно добывается примерно 100 млрд. т полезных ископаемых, включая строительные материалы. Если эту цифру отнести ко всей площади суши, то окажется, что с каждого квадратного километра извлекают 670 т. При пересчете на население земного шара (4 млрд. человек) на каждого приходится по 25 т полезных ископаемых.

Производственная деятельность человека приобрела поистине геологические масштабы. Об этом, в частности, свидетельствует использование воды. В настоящее время люди расходуют на различные нужды 3,5—4 тыс. км<sup>3</sup> воды в год. Это более чем в 10 раз превышает количество воды, которое в течение года выносит Волга. Речной сток всех континентов составляет 37 тыс. км<sup>3</sup>. Следовательно, человек захватывает более 10% общего речного стока, а на отдельных крупных территориях — почти весь поверхностный сток.

Как отмечено в главе 3, вода, образующая гидросферу, вынесена из недр планеты в процессе формирования земной коры. За 4—5 млрд. лет развития Земли из ее глубин выделилось более 1 600 млн. км<sup>3</sup> воды. В среднем в год выносилось (и продолжает выноситься) 0,32 км<sup>3</sup> воды, а человек расходует около 4 тыс. км<sup>3</sup> в год, т. е. захватывает воды в тысячи раз больше, чем ее выделяется из недр планеты.

Геохимическое воздействие промышленного производства распространяется не только на земную кору и гидросферу, но и на газовую оболочку планеты. Например, из атмосферы ежегодно извлекают десятки миллионов тонн азота — основного компонента воздуха.

Планетарное влияние хозяйственной деятельности человеческого общества не могло не обратить на себя внимания ученых.

В разгар первой мировой войны немецкий геолог Э. Фишер опубликовал статью «Человек как геологический фактор». Почти под таким же названием вскоре после окончания войны вышла книга английского ученого Р. Шерлока, который провел тщательный подсчет некоторых геологических преобразований, совершенных человеком. В 1924 г. в СССР академик А. Е. Ферсман в статье «Химические проблемы промышленности» впервые дал оценку геохимической деятельности человечества. Он писал: «Хозяйственная и промышленная деятельность человека по своему масштабу и значению сделалась сравнимою с процессами самой природы... Человек геохимически переделывает мир»<sup>1</sup>.

В процессе производственной деятельности люди оказывают влияние на миграцию химических элементов, существенно изменяют их массы, участвующие в геохимических циклах. Прежде всего это относится к процессам, протекающим в биосфере: атмосферной и водной миграции, а также биологическому круговороту элементов.

Влияние производственной деятельности наиболее сильно отразилось на химических элементах, миграция которых связана с атмосферой. Рассмотрим воздействие человека на движение масс углерода в биосфере. С изобретением паровой машины в качестве топлива стал широко использоваться каменный уголь, с появлением двигателей внутреннего сгорания — нефть и ее производные. Сжигание угля постепенно увеличивалось все больше и больше. В начале прошлого века его добывали около 30 млн. т в год, в 1900 г. — 700 млн. т, в 1913 г. — 1340 млн. т, в 1951 г. — 1918 млн. т, а к 1970 г. добыча угля превысила 3 млрд. т. Эксплуатация нефти началась в 1856 г. В 1900 г. добыча нефти во всем мире была менее 30 млн. т, а в настоящее время извлекается из недр около 2 млрд. т. За все время использовано более 30 млрд. т нефти, а за 20 лет, с 1960 по 1980 г., предполагают извлечь 43 млрд. т. К этому добавилась разработка залежей природного газа, которая также развивается нарастающими темпами. В 1937 г. было добыто 74 млрд. м<sup>3</sup> газа, а через 30 лет добыча возросла более чем в 10 раз. Таким образом, использование природных соединений углерода происходит в столь значительных масштабах, что это приобретает характер крупного геохимического процесса. По этому поводу А. Е. Ферсман в 1934 г. пророчески заметил, что «трудно даже предсказать серьезность тех природных изменений, которые будут внесены этим в хозяйство природы, так как эти картины могли бы казаться фантазиями Жюль Верна»<sup>2</sup>.

Каменный уголь, нефть, газ — все это органические соединения. Сгорая в виде топлива, они превращаются в углекислый газ. Приведенные выше цифры настолько велики, что невольно возникают вопросы: какова судьба продуктов сгорания? Не происходит

<sup>1</sup> Цит. по кн.: Ферсман А. Е. Геохимия. Л., 1934, т. II, с. 297.

<sup>2</sup> Ферсман А. Е. Геохимия. Л., 1934, т. II, с. 302.

ли увеличение углекислого газа в атмосфере? Если это так, то какие это может иметь последствия?

Некоторые ученые предполагают, что за последние 100 лет человек добавил в атмосферу 360 млрд. т углекислого газа, концентрация которого в воздухе увеличилась более чем на 10%. Если темпы промышленного производства не сократятся, то, как предполагают эти ученые, в ближайшие 50—60 лет количество углекислого газа в воздухе удвоится. Это может способствовать усилению роста растений. На суше появятся растения-гиганты, которые в результате энергичного фотосинтеза будут интенсивно связывать углекислый газ в органическое вещество. Если же растения не справятся с этой задачей, то накопление газа приведет к образованию в атмосфере углекислого экрана, который будет препятствовать тепловому излучению Земли. В результате средняя температура приповерхностного слоя воздуха повысится на 4 °С. Начнут таять полярные льды, из-под ледникового покрова выступят земли Антарктиды и Гренландии. Усиленное таяние льдов на суше вызовет повышение уровня Мирового океана и как следствие этого затопление плодородных и густонаселенных приморских низменностей.

Тревога этих ученых вполне понятна, однако в их рассуждениях не учтена роль Мирового океана как геохимического регулятора содержания углекислого газа в атмосфере. Увеличение концентрации в воздухе должно вызвать его растворение в воде. Поэтому состав атмосферы не изменится и, следовательно, можно не опасаться катастрофических последствий от таяния материковых ледников. Но изменение состава гидросферы вполне возможно. Согласно механизму гидрокарбонатно-карбонатного равновесия (см. главу 3) природные воды станут более кислыми, начнется растворение карбонатных пород и вынос извести в моря. Обилие кальция в воде Мирового океана повлечет за собой усиленное развитие морских животных и растений, интенсивно аккумулирующих этот элемент.

Однако главная опасность сжигания огромных масс каменных углей, нефти и т. д. заключается в том, что при этом происходит окисление продуктов фотосинтеза, созданных в отдаленные геологические периоды. Мы знаем, что именно за счет захоронения части органического вещества происходило прогрессирующее накопление кислорода в газовой оболочке. Не происходит ли в результате хозяйственной деятельности людей растрачивание запасов кислорода? На этот вопрос не так легко ответить, здесь еще много неясного.

Согласно имеющимся данным, в течение года во всем мире сжигается около 5 млрд. т углерода в составе разных горючих ископаемых. Большая часть этого углерода превращается в оксид углерода (IV). На это расходуется около 15 млрд. т кислорода. Сравним эту цифру с массами кислорода, участвующими в общепланетарном биологическом круговороте. Годовая продукция сухого

органического вещества составляет для океана 60 млрд. т, для суши — 172,5 млрд. т, а в сумме — 232,5 млрд. т. Примерно половина этой массы приходится на углерод — 116,2 млрд. т. По реакции фотосинтеза связывание такого количества углерода в органическое вещество сопровождается выделением около 300 млрд. т свободного кислорода.

Создается впечатление, что количество выделяемого растительными организмами кислорода значительно больше того объема, который расходуется на сгорание минерального топлива. Однако надо иметь в виду, что основная часть образовавшегося при фотосинтезе кислорода должна быть израсходована на разложение отмершего органического вещества в процессе биологического круговорота. По расчетам советского географа О. П. Добродеева, за счет отмершего, но неразложившегося органического вещества в атмосфере остается около 1,55 млрд. т кислорода. Это в 10 раз меньше того количества, которое расходуется на сжигание минерального топлива. Кроме того, кислород идет на окисление металлов, главным образом железа, которое человек искусственно концентрирует. Насколько велик расход кислорода на эти процессы, свидетельствуют следующие цифры: в год во всем мире добывается железа около 310 млн. т, для окисления которого необходимо 135 млн. т кислорода. Наконец, кислород окисляет газы, которые продолжают выделяться из земных недр, хотя и с меньшей интенсивностью, чем 4—5 млрд. лет назад. Это количество пока не определено. Биосфера в общепланетарном масштабе справляется с окислением продуктов индустриальной деятельности человека, хотя поглощение кислорода промышленными процессами достигло такого уровня, что необходим внимательный контроль. Американские ученые А. Н. Стралер и А. Г. Стралер пришли к выводу, что уже в середине 60-х годов в США потребление кислорода превысило его поступление в атмосферу с этой территории на 70%. При увеличении сжигаемого топлива всего на 5% в год через 150—200 лет содержание свободного кислорода может снизиться до критического для человека предела.

Весьма сильно сказывается влияние современного производства на геохимию элементов, для которых характерна активная водная миграция. Для увеличения продуктов питания и повышения урожайности сельскохозяйственных культур начиная с середины прошлого века в почву вносятся все большие количества азота, фосфора и калия. При этом человек меняет направленность геохимических циклов. Калий и фосфор добывают из земной коры, где пути этих элементов имеют мало общего, а азот извлекают из атмосферы, где он накапливается в форме инертного газа. Таким образом человек искусственно направляет в биологический круговорот эти элементы. Этот искусственный миграционный поток настолько значителен, что вполне сопоставим с отдельными главными формами миграции.

По данным ЮНЕСКО, производство зерновых культур ( пше-

ница, рожь, кукуруза, рис и др.) во всем мире в 1968 г. составляло 1,2 млрд. т. Эти культуры, как и многие дикие растения, активно поглощают азот, калий, фосфор. Но дикие растения после созревания отмирают и возвращают почве поглощенные элементы, а сельскохозяйственные растения увозит человек, нарушая естественное развитие биологического круговорота. Ежегодно в результате уборочных работ люди вовлекают в искусственную миграцию 48 млн. т азота, 36 млн. т калия и 12 млн. т оксида фосфора (V). С учетом всех сельскохозяйственных культур, а не только зерновых эти количества будут еще больше. По расчетам А. Е. Ферсмана, со сбором годового урожая в 30-х годах во всем мире удалялось с полей по 25 млн. т азота и калия, около 8 млн. т оксида фосфора (V).

Население земного шара растет, и проблема обеспечения продуктами питания становится одной из самых актуальных. Поэтому все больше увеличиваются дозы минеральных удобрений, расширяются старые и строятся новые горные предприятия, сооружаются новые химические комбинаты для переработки горно-химического сырья в минеральные удобрения. Искусственное включение химических элементов в биологический круговорот для повышения урожайности еще будет увеличиваться.

На основании данных советских и американских ученых Н. И. Базилевич, Л. Брауна, А. П. Виноградова и К. Делвича, мы рассчитали и сопоставили объем важнейших потоков миграции трех «элементов плодородия» (табл. 23). Из них видно, что количество

Таблица 23

Искусственная и природная миграция азота, фосфора и калия

Процесс	Масса элементов в процессе миграции, млн. т в год		
		фосфора	калия
Ежегодное производство	30 <sup>1</sup>	17,0	15
Вынос речными водами:			
а) поверхностный сток (22 · 10 <sup>15</sup> л/год)	6,6	1,3	50,6
б) полный сток (37 · 10 <sup>15</sup> л/год)	11,1	2,2	85,1
Поступление с атмосферными осадками	21,8	нет данных	нет данных
Участие в годовом приросте растительности суши	2562,0	183,0	1206,0

<sup>1</sup> Без учета соединений азота, выделяющихся в атмосферу при сжигании минерального топлива.

азота и фосфора, искусственно направляемых в систему биологического круговорота, превышает количество этих элементов, естественным путем вовлекаемых в водную миграцию.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что человеческое общество в процессе своей производственной деятельности выступает как мощный геохимический фактор, изменяющий и направляющий миграцию огромных масс химических элементов. Эту сторону человеческой деятельности академик А. Е. Ферсман назвал *техногенезом*.

Накопленные на протяжении длительного геологического времени огромные массы фосфора и калия в виде месторождений апатита, фосфоритов, калийных солей очень быстро вырабатываются, истощаются, а слагающие элементы их рассеиваются по поверхности Земли. Однако человек не только разрушает концентрации элементов в земной коре. Его деятельность направлена на изменение состава оболочек планеты. В частности, это относится к использованию азота.

Как известно, молекулярный азот составляет основную массу атмосферы, но в такой форме он химически инертен и недоступен почти всем растениям и животным. Только в XX в. были разработаны технические способы связывания атмосферного азота в такие соединения, которые можно использовать для питания растений. Несколько миллиардов лет потребовалось на то, чтобы в атмосфере Земли накопился азот. Весь ход геохимического развития планеты способствовал этому. Но вмешался человек и перевел азот из нейтрального в высокоактивное состояние, намеренно направил его в биологический круговорот на полях и невольно — в интенсивную водную миграцию. Американский ученый К. Делвич, занимающийся проблемой азота в биосфере, считает, что из всех типов вмешательства человека в естественный круговорот веществ промышленная фиксация азота — самое крупное по масштабам. Кроме того, человек усиленно связывает азот, используя биохимические процессы при помощи искусственно культивируемых азотфиксирующих сообществ высших растений и микроорганизмов. Посевы бобовых культур (люцерна, клевер и др.) способствуют связыванию азота до 3 ц/га в год. Количество ежегодно связываемого азота бобовыми культурами оценивается в 14 млн. т. Суммарный эффект фиксации азота из воздуха специальными культурами и промышленностью постепенно повышается, удваивается каждые 6 лет.

Часть азота, вносимого в почву в качестве удобрения, не захватывается растениями, вымывается природными водами и вовлекается в протяженную водную миграцию. Микроорганизмы-денитрификаторы не успевают разлагать эти соединения до свободного азота. В природных водах постепенно увеличивается содержание ценнейших продуктов питания — соединений азота. Это вызывает усиленный рост некоторых водных растений, зарастание водоемов, перегрузку их растительными остатками и продуктами разложения.

Хозяйственная деятельность человека в общем балансе некоторых веществ, поступающих в биосферу, начинает преобладать над естественными процессами. Так, например, поступление космической пыли на поверхность Земли достигает 1 млн. т в год, а вы-



деление индустриальной пыли на протяжении года составляет несколько сотен миллионов тонн. Выделение газов из глубин Земли ученые оценивают значением около 10 млн. т в год, а количество индустриальных газов (не считая  $\text{CO}_2$ ) — в 10 раз больше.

В ряде случаев огромные массы химических элементов вовлекаются в миграцию в результате побочных явлений, сопровождающих производственный процесс. Так, например, каменный уголь используется как энергетическое сырье. В этом минеральном топливе содержится небольшая примесь серы, азота и многих других элементов. При интенсивном росте использования угля они превращаются во внушительные количества. Примем содержание азота в каменных углях равным 1%, а серы — 0,5%. В конце 60-х годов сжигалось около 3 млрд. т каменного угля. Одновременно в атмосферу выбрасывалось 90 млн. т оксидов азота и 46 млн. т серной кислоты, что составляет 30 млн. т азота и 15 млн. т серы. Вспомним, что площадь суши равна около 150 млн. км<sup>2</sup>. Следовательно, в результате производственной деятельности каждый квадратный километр суши мог получить на протяжении года 300 кг серной кислоты. В действительности, большие территории Земли почти не ощущали этого, но отдельные страны получали удвоенные и утроенные дозы азотной и серной кислот.

Насыщение атмосферы оксидами серы является актуальной проблемой. Кроме угольных топок, источниками загрязнения воздуха являются предприятия, очищающие и сжигающие нефть, заводы, выплавляющие медь, свинец и цинк. Сведения об этих процессах одного из институтов Организации Объединенных Наций приведены в таблице 24.

Таблица 24

**Индустриальные источники оксида серы (VI)**  
(по В. А. Ковде, 1974)

Источники	Поступление оксида серы (VI), млн. т/год	
	в северное полушарие	в южное полушарие
Сжигание угля	98,0	4,0
Очистка и сжигание нефти	27,1	1,4
Выплавка цветных металлов	11,0	4,7
<i>Всего</i>	136,1	10,1

Наряду с топками для сжигания минерального топлива источником загрязнения служат двигатели внутреннего сгорания. При сгорании 1 кг горючего в карбюраторе в воздух выбрасывается 800 г оксида углерода (II), 20 г оксидов азота и некоторые ядовитые вещества. В начале 1970 г. во всем мире было 250 млн. автомоби-

лей. В результате их работы на протяжении года выделялось более 200 млн. т оксида углерода (II) и около 40 млн. т оксидов азота.

## МЕТАЛЛИЗАЦИЯ БИОСФЕРЫ

Среди разных сторон промышленной деятельности человечества особенно важное значение для геохимии техногенеза имеет производство металлов. Этот процесс влечет за собой далеко идущие последствия. Во-первых, на отдельных участках создаются такие значительные концентрации металлов, которые не могли возникнуть в результате природных геохимических процессов. Стоит только представить себе современный индустриальный комбинат с колоссальными производственными мощностями, обилием машин и разнообразного оборудования, чтобы понять, насколько больше металлов в этом месте по сравнению с любым участком земной коры такой же площади, которую занимает комбинат.

Во-вторых, в результате производственной деятельности объединяются такие металлы, геохимия которых существенно различается и которые в природе находятся отдельно. История металлов очень непохожа. Благодаря процессам, протекающим в недрах Земли, происходит дифференциация химических элементов. Вследствие этого в горных породах, богатых кремнеземом, аккумулируются цинк и свинец, а в породах основного и ультраосновного состава — никель и кобальт. Вольфрам и молибден переносятся высокотемпературными газоводными возгонами, а ртуть и сурьма оседают в остаточных, менее горячих водах. Образование природных концентраций, т. е. месторождений руд железа и алюминия, в основном связано с выветриванием и осадконакоплением, а месторождений свинца, цинка и меди — с глубинными процессами. В сфере же промышленного производства все эти металлы находятся вместе.

В-третьих, человек концентрирует металлы в совершенно иных соотношениях, чем они присутствуют в земной коре. Рассмотрим подробнее картину техногенной концентрации металлов. На основании данных американского геохимика Б. Мейсона, ежегодная добыча некоторых металлов во всем мире в конце 60-х годов производилась в количествах, указанных в таблице 25. Как видно из этих цифр, в наибольшем количестве добывается железо (сотни млн. т в год). В миллионах тонн производятся алюминий, марганец, медь, цинк и свинец. Добыча одних металлов измеряется сотнями тысяч тонн (никель, олово), других — десятками тысяч тонн (молибден, кобальт и др.). Есть металлы, извлечение которых во всем мире измеряется несколькими тоннами, например галлий, который не образует самостоятельных минералов, а добывается из руд алюминия — бокситов. Рений получают из минерала молибденита  $MoS_2$ , в котором он содержится в виде ничтожной примеси.

Металлы	Добыча металлов, в т
<i>Черные</i>	
железо	310 000 000
марганец	6 000 000
<i>Цветные и редкие</i>	
алюминий	6 100 000
медь	5 400 000
цинк	3 800 000
свинец	2 800 000
никель	400 000
олово	190 000
молибден	45 000
вольфрам	30 000
кобальт	13 000
титан	10 000
ванадий	700
галлий	10
рений	1
скандий	0,03
<i>Благородные</i>	
серебро	8 000
золото	1 600
платина	30

А скандий добывают из очень редкого минерала — тортвейтита в количестве всего 30—40 кг в год. Не удивительно, что стоимость этого металла в два с лишним раза выше золота.

Металлы извлекаются в количествах, не пропорциональных их содержанию в земной коре. Например, кларк алюминия в 1000 раз больше кларка меди, а современная добыча этих металлов очень близка и измеряется миллионами тонн. Молибдена в земной коре почти в 100 раз меньше, чем ванадия, но производят его в 70 раз больше. В результате непропорциональной по отношению к кларкам добычи на поверхности суши нарушаются соотношения между металлами. Так, в земной коре цинка содержится примерно в 5 раз больше, чем свинца, однако в результате производственной деятельности людей это соотношение сильно нарушено. В настоящее время цинка извлекается почти столько же, что и свинца; в годовой добыче соотношение металлов равно 1,4. Если же вспомнить, что свинец употребляется с давних пор, а цинк применяется лишь с прошлого века, то можно заключить, что свинца добыто во всем мире в несколько раз больше, чем цинка. Значит, на поверхности планеты в сфере техногенеза искусственно нарушены соотношения между цинком и свинцом в пользу второго. Это же прослеживается на примере других пар металлов (никель и кобальт, ванадий и хром и т. д.).

Самая главная особенность техногенеза металлов заключается

в том, что бóльшая их часть в результате технологической обработки переводится в геохимически неустойчивую форму. Свободное состояние большинства металлов совершенно не типично для поверхности Земли.

Человечество затрачивает колоссальные усилия и энергию на то, чтобы выделить и сконцентрировать металлы, но при этом вступает в противоречие с направленностью геохимических процессов. Мощные горнодобывающие предприятия добывают железную руду, гигантские индустриальные комбинаты вырабатывают металлическое железо, которое является основой современной промышленности. Однако в процессе хозяйственного использования металла восстанавливается равновесие, нарушенное человеком. Огромное количество металла истирается, распыляется во время работы различных машин и механизмов. Около четверти ежегодно выплавляемой стали уничтожается коррозией, теряется при транспортировке и на производстве. Люди борются с этим, возвращая часть испорченного металла на переплавку, но при этом также происходят невосстанавливаемые потери. Если принять, что за все историческое время было извлечено 20 млрд. т железа, причем 14 млрд. т рассеялось, то содержание этого металла на поверхности Земли должно увеличиться.

Считая, что рассеяние происходит равномерно, то 14 млрд. т надо разделить на всю площадь поверхности Земли. Но производство сосредоточено на суше и, по-видимому, основная масса рассеянного железа поступала в почву. Площадь суши составляет около 149 млн. км<sup>2</sup>. Следовательно, почва на каждом квадратном километре обогатилась примерно 90 т железа. В действительности это обогащение затронуло не всю поверхность суши, а лишь ее наиболее обжитую часть, составляющую около  $\frac{1}{3}$  всей площади. На этой территории каждый квадратный километр получил в среднем 270 т железа. Учитывая современную добычу, можно предполагать, что к уже содержащемуся металлу ежегодно добавляется еще по 6 т. Происходит нарастающее «ожелезнение» почвы. На это явление впервые обратила внимание советский почвовед М. А. Глазковская.

Подобно железу, другие металлы также «перекачиваются» человеком из земных недр на поверхность. По самым скромным подсчетам, к настоящему времени добыты десятки миллионов тонн меди, свинца, цинка. Таким образом, наряду с естественными, природными, миграционными потоками химических элементов — водной и воздушной миграцией, биологическим круговоротом — появился новый поток, возникший в результате промышленной деятельности человека.

Рассматривая таблицу 26, можно сделать интересные выводы. Прежде всего, что промышленное извлечение некоторых металлов из недр Земли уже в наше время превысило природную миграцию этих металлов. Добываемых железа и меди в несколько раз больше, чем участвующих в водной и биогенной миграции. Извлеченный

## Сопоставление водной, биогенной и техногенной миграции металлов на суше

Металлы	Показатель миграции металлов, г/га в год		
	вынос водами рек	захват приростом растительности	промышленная добыча
Железо	1570	5160	20 800
Алюминий	118	7220	410
Марганец	24	3870	403
Цинк	47	464,4	260
Медь	11,8	103,2	360
Свинец	2,3	5,2	120
Никель	11,8	25,8	27
Молибден	2,0	5,2	3
Кобальт	2,3	7,7	0,9
Ванадий	0,2	30,9	0,05

никель лишь немногим уступает металлу, участвующему в естественных типах миграции. Особенно энергично вовлекается в техногенную миграцию свинец, добыча которого более чем в 25 раз превышает его участие в природных потоках миграции. Конечно, масса извлеченных многих металлов значительно меньше их количество, вовлекаемых в биологический круговорот или водную миграцию. Но установлено, что производственные мощности удаиваются приблизительно за 14 лет. Следовательно, превышение техногенной концентрации металлов над их природной миграцией — дело времени, причем неотдаленного. Если в конце 60-х годов добыча цинка была меньше количества этого металла, вовлекаемого в биологический круговорот, то к концу 80-х годов сложится обратное соотношение.

Добытые металлы под влиянием естественно протекающих процессов рассеиваются. Этому сознательно или бессознательно, но в любом случае очень активно способствует человек своей хозяйственной деятельностью. Сознательное рассеяние происходит, когда на обширных пространствах с самолетов распыляются ядовитые металлоорганические соединения для борьбы с сорняками и вредителями или когда в атмосфере распыляется нитрат серебра для образования искусственных дождевых туч. Преобладающая масса техногенно рассеянных металлов переходит в это состояние незапланированно, в качестве побочных явлений.

При сжигании минерального топлива в атмосферу выделяются вещества, содержащиеся в каменных углях и нефти в виде примесей. При этом внимание привлекают элементы, содержащиеся в довольно значительном количестве, например сера (до 1—2%). Однако в минеральном топливе присутствуют также микропримеси — рассеянные металлы. Большей частью это микроэлементы древних растений, сохранившиеся в захороненном органическом

веществе. На это впервые обратил внимание норвежский геохимик В. М. Гольдшмидт, который в 20-х годах обнаружил в саже дымовых труб относительно высокую концентрацию некоторых редких элементов. Особенно в значительном количестве присутствовал такой редкий элемент, как германий. С тех пор были проведены многие тысячи анализов и ученые разных стран неоднократно обобщали результаты изучения элементов-примесей в минеральном топливе. С учетом этих данных в таблице 27 показано среднее содержание металлов, присутствующих в каменных углях.

Т а б л и ц а 27

Ежегодное рассеяние некоторых металлов при сжигании каменного угля

Металл	Среднее содержание металлов в каменных углях, в 0,0001%	Отношение содержания металлов в углях к их содержанию в земной коре, в%	Количество распыляемого металла при сжигании угля, в т	Отношение распыляемого металла к добыче
Цинк	70	1	210 000	0,05
Свинец	25	6	75 000	0,03
Никель	10	2	30 000	0,07
Кобальт	15	2	45 000	3,5
Молибден	5	10	15 000	0,3
Ванадий	100	1	300 000	429,0

В результате сжигания больших масс каменного угля микропримеси металлов разносятся по всей поверхности земного шара. Если рассеяние металлов, которые производятся горно-металлургической промышленностью, протекает с умеренной скоростью, то распыление металлов через атмосферу посредством сотен тысяч дымовых труб происходит очень быстро.

Многие металлы присутствуют в каменных углях в таком же количестве или даже большем, чем в земной коре. Ежегодно многие сотни тысяч тонн металлов рассеиваются в атмосфере. Распространенные металлы (медь, цинк, свинец) при сгорании угля выделяются в значительно меньшем количестве, чем их добывают из недр. Однако масса некоторых металлов, распыляемых при сгорании угля, близка к их добыче. Это характерно для молибдена. Отдельных металлов выделяется при сгорании угля значительно больше, чем их добывают. Кобальта при сгорании распыляется в 3,5 раза больше, чем извлекается из недр.

Сжигание минерального топлива — один из основных, но далеко не единственный путь насыщения биосферы металлами в состоянии рассеяния. В этом направлении действует любой процесс измельчения, диспергирования металлов. Например, руда до выплавки проходит длительную подготовительную обработку. Ее поднимают из горных выработок (карьеров или шахт), транспортируют на обо-

гатительные фабрики, дробят, а затем определенным образом обрабатывают и сортируют, чтобы довести содержание металла до уровня, который требуется для технологии металлургического производства. В процессе этих операций значительная часть металла уходит в тонкую пыль, так называемые хвосты. Тонкоизмельченный материал разносится ветром, попадает в природные воды. Советский геохимик А. А. Беус проанализировал потери цветных металлов от добычи руды до ее поступления в металлургическую обработку и обнаружил, что ежегодно рассеиваются огромные массы металла: меди — 600 000 т, цинка — 500 000 т, свинца — 300 000 т, молибдена — 50 000 т.

Немало металлов рассеивается непосредственно в металлургическом процессе. Как правило, руды, помимо главного металла, содержат многочисленные примеси, которые не улавливаются и уходят с дымом в атмосферу. Медно-никелевые руды содержат примеси селена и теллура, цинковые — индия и кадмия, бокситы — галлия и т. д. Кроме того, при выплавке меди, цинка и свинца выделяются более 10 млн. т оксида серы (VI). При металлургическом процессе теряется некоторая часть основного металла и многие примеси. Так, например, доменные газы уносят в атмосферу не только железо, но и медь, свинец, мышьяк и другие металлы. Из пыли, выбрасываемой при плавке медных руд, можно получить дополнительно до 100 кг меди и немногим меньше свинца и цинка. Примесь некоторых металлов присутствует в цементном сырье и выделяется в атмосферу при его обжиге.

Так в процессе хозяйственной деятельности человека биосфера насыщается металлами, находящимися в состоянии рассеяния.

## ОПАСНЫЕ УРОВНИ

Люди заслуженно гордятся ростом промышленного производства. Когда говорят «развитая страна», то подразумевают, что она промышленно развита. Человек, вооруженный современной техникой, преобразует мир. Он меняет направление движения химических элементов, создает невиданные в природе концентрации и такие сочетания металлов, которые в естественных условиях невозможны.

В процессе хозяйственной деятельности человек совершает глобальные изменения в природе. Мы уже отмечали, что при сжигании минерального топлива в современных масштабах в атмосферу поступает от 3 до 5 млрд. т углерода в виде углекислого газа и отчасти в форме оксида углерода (II). Это значительный вклад в установившуюся систему обмена углерода в биосфере. Баланс серы в биосфере также существенно нарушается поступлением оксида серы (VI). От  $\frac{1}{4}$  до  $\frac{1}{3}$  всего количества мигрирующей серы имеет техногенное происхождение. Особенно сильно сказывается вмешательство человека в круговорот азота. Захват азота из

воздуха для промышленных целей превысил фиксацию этого элемента природной растительностью, а выделение оксидов азота при сжигании минерального топлива больше, чем их вынос из недр Земли вулканами и горячими источниками. Как же на эти процессы реагирует живое вещество? Техногенное обогащение поверхности Земли некоторыми химическими элементами не может не сказываться на состоянии животных и растений. Возникшие в условиях определенных концентраций химических элементов живые организмы не остаются безразличными к изменению геохимических условий. Опыт изучения районов с избыточным содержанием отдельных химических элементов показывает, что до определенного уровня концентрации растения так или иначе приспособляются к ним. Однако дальнейшее повышение содержания элемента вызывает появление уродливости, а еще более высокие концентрации делают невозможным существование определенных видов и групп.

Советский ученый В. В. Ковальский установил, что имеются пороговые концентрации, ниже и выше которых недостаток или избыток данного химического элемента губительно отражается на живом организме (рис. 27). Между этими границами находятся те количества элемента, в которых организм нуждается. Конечно, эти границы (пороговые концентрации) неодинаковы для разных организмов, но в общем можно заключить, что изменение содержания элемента в окружающей среде в десятки и сотни раз должно сказываться на состоянии организма.

Негативные стороны технического прогресса отчетливо обнаружилась в середине XX в. Люди увидели, что под мощным воздействием развивающегося производства происходят глубокие изменения в природе. Многие из этих изменений оказались для человечества неожиданными и весьма серьезными. Стало очевидно, что нежелательные последствия развития промышленности распространяются не только на растения и животных, но и затрагивают непосредственно самого человека. Техногенное перераспределение химических элементов создало реальную опасность загрязнения биосферы как среды обитания человека.

Более  $\frac{1}{3}$  населения мира сосредоточено на площади, которая составляет всего 2% всей территории нашей планеты. Именно здесь проявления загрязнения окружающей среды достигают наибольшей остроты. В больших городах и индустриальных центрах капиталистических стран загрязнение воздуха достигло опасного уровня.

Более  $\frac{1}{3}$  населения мира сосредоточено на площади, которая составляет всего 2% всей территории нашей планеты. Именно здесь проявления загрязнения окружающей среды достигают наибольшей остроты. В больших городах и индустриальных центрах капиталистических стран загрязнение воздуха достигло опасного уровня.

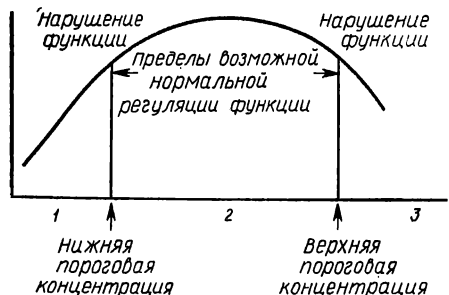


Рис. 27. Зависимость регуляторных процессов в организме от недостаточного (1), нормального (2) и избыточного (3) содержания отдельных микроэлементов в рационе животных (по В. В. Ковальскому).



Промышленный район Рура получает 50% всей пыли, поступающей в воздух ФРГ. В некоторых районах Японии уже в 1968 г. концентрация оксида серы (IV) значительно превысила международный стандарт — 150 мкг SO<sub>2</sub> в 1 м<sup>3</sup> воздуха. В США в год выбрасывается в атмосферу более 200 млн. т ядовитых газов (оксид углерода (II), оксид серы (IV), оксиды азота и др.).

Загрязнение не локализуется вблизи его источников. Избыточные количества элементов, рассеянных в процессе техногенеза, разносятся по всей атмосфере, по всему Мировому океану. Огромные массы оксида серы (IV), выделяющиеся при металлургических процессах и сжигании каменного угля в Европе, лишь частично оседают на месте своего образования, а остальные переносятся с воздушными массами в другие районы. Над Швецией систематически идут «кислые дожди»: с атмосферными осадками выпадает серная кислота, выброшенная в атмосферу европейскими предприятиями. В результате повышается кислотность почв, вымываются элементы питания растений, снижается плодородие почв.

Сокращение площади нетронутой природы, засорение промышленными отходами рек и водоемов, случаи массовой гибели рыб и птиц тревожат не только ученых, но и широкие массы населения, заставляют задумываться над последствиями бурно развивающегося производства. Конечно, эта общепланетарная проблема не может быть решена силами одной страны, для этого требуются усилия всех государств мира. В июне 1972 г. в Стокгольме состоялась конференция Организации Объединенных Наций, посвященная проблемам охраны окружающей человека среды. Разработана международная программа широких исследований, создается глобальная система наблюдения (мониторинга) за состоянием окружающей среды. В осуществлении этой программы активное участие принимает наша страна.

Охрана окружающей среды — органическая часть государственной политики СССР. У нас приняты законы об охране природы. Конкретные мероприятия в этой области намечены постановлениями ЦК КПСС и Совета Министров СССР о мерах по защите Каспийского, Черного и Азовского морей, бассейнов Волги и Урала, о сохранении природных богатств озера Байкал. В Основном Законе нашей страны — Конституции СССР 1977 г. вопросам охраны и рационального использования ресурсов посвящена статья 18.

Для предотвращения перегрузки биосферы продуктами техногенеза необходим геохимический контроль. Для выяснения этих сложных задач трудно переоценить значение геохимии. Методы и подходы этой науки позволяют не только оценить общий баланс и выяснить закономерности перераспределения химических элементов в окружающей человека среде, но и прогнозировать развитие событий.

## КРАТКОЕ ПОСЛЕСЛОВИЕ

В каждой исторической эпохе свое отношение к наукам. В XIX в. сложилась строгая система, в которой научным дисциплинам было отведено определенное место. Круг интересов был четко ограничен: ботаника занималась растениями, а минералогию не интересовало ничего, кроме минералов. Текущее столетие, наоборот, характеризуется стремлением каждой науки воспользоваться принципами и методами других наук для решения своих задач. У нас не вызывает удивления, что биологи используют достижения химии и физики, а инженеры пытаются применить в своих целях законы биологии. Происходит взаимопроникновение наук, и на грани смежных возникают новые. Среди синтетических наук XX в. одной из первых была геохимия.

Изучая историю химических элементов, ученые вскрыли закономерности поведения разных элементов. Одно из замечательных открытий геохимии — установление кругового, циклического, движения атомов химических элементов, охватывающего все наружные оболочки нашей планеты. Благодаря циклической миграции атомов осуществляется обмен веществ и энергии между земной корой, гидросферой и атмосферой. Накапливая солнечную энергию, поверхностные образования со временем поступают в глубинные части земной коры, где выделяют энергию, которая расходуется на различные процессы.

Мощным фактором циклической миграции служит живое вещество — высокоорганизованная форма материи, действующая на поверхности земной коры, в нижних слоях атмосферы и в Мировом океане. Геохимической деятельности живого вещества обязаны своим образованием современная атмосфера и почвенный покров, возникновение особой оболочки Земли — биосферы.

Каждый ландшафт, каждый участок земной поверхности пред-



ставляет собой систему, все составные части которой взаимосвязаны веществом и энергией. Окружающая нас природная среда буквально пронизана циклическими процессами миграции разной протяженности. Обмен веществ происходит между оболочками Земли, континентами и океанами, соседними ландшафтами, между куртинкой травы и почвой.

На течение природных процессов влияет производственная деятельность человека, до самых последних лет осуществлявшаяся стихийно. Ее современный размах создает опасность для биосферы как среды существования человека. Регулирование планетарной геохимической деятельности человека возможно на основании изучения законов геохимии. Обеспечение растущих потребностей человеческого общества в минеральном сырье, рациональное использование почв и природных ресурсов суши и океана, контроль над состоянием окружающей среды — все эти крупнейшие проблемы современности не могут решаться без геохимии. Поэтому знакомство с основами этой науки, с ее достижениями необходимо для каждого образованного гражданина нашей страны.

Мы ознакомились с распространением и поведением химических элементов в недрах земной коры и на ее поверхности, в жидкой и газовой оболочках Земли. Мы проследили также историю атомов некоторых элементов от их участия в глубинных процессах до роли в живых организмах. Конечно, в небольшой книге невозможно осветить все стороны и проблемы геохимии.

Геохимические исследования требуются для самых различных отраслей народного хозяйства. Большие коллективы ученых работают над проблемами геохимии в научно-исследовательских институтах. Еще большее число изыскателей и разведчиков недр, используя законы геохимии, участвуют в решении конкретных практических задач. Только в экспедициях и учреждениях геологической службы СССР трудятся более 100 тыс. специалистов.

Геохимия и ее отдельные разделы изучаются на геологических, географических, биолого-почвенных факультетах университетов, а также различных институтов. Особенно многочисленные кадры требуются для геологических работ. Подготовка геохимиков и минералогов для этой цели осуществляется во многих высших учебных заведениях: в старейшем центре по подготовке геологов — в Ленинградском горном институте, Московском и Свердловском геологоразведочных институтах, Томском политехническом институте, на геологических факультетах Московского, Ленинградского и других университетов. Увлекательные профессии геохимиков, минералогов, географов и почвоведов ждут молодых энтузиастов.


# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Глава 1. Кремнекислородный панцирь планеты</b>	<b>3</b>
Строение Земли . . . . .	3
Из чего состоит земная кора . . . . .	9
Кристаллическое вещество земной коры . . . . .	16
Разделение и объединение атомов в земных недрах	23
Что такое кларки . . . . .	31
Постоянство и изменчивость содержания атомов химических элементов в земной коре . . . . .	40
<b>Глава 2. Кора выветривания</b>	<b>46</b>
Глубинные кристаллы и глина . . . . .	46
Механизмы выветривания . . . . .	51
Солнечная радиация плюс вода . . . . .	56
Миграция химических элементов в поверхностных водах суши	58
Химия и геохимия гипергенеза . . . . .	62
Твердый сток . . . . .	71
<b>Глава 3. Геохимия жидкой и газовой оболочек Земли</b>	<b>74</b>
Осадки Мирового океана . . . . .	74
Солевой состав гидросферы . . . . .	83
Взаимосвязь океана и атмосферы . . . . .	89
Сколько лет Мировому океану . . . . .	91
Геохимическая работа живого вещества в океане . . . . .	96
<b>Глава 4. Живое вещество и геохимические циклы</b>	<b>100</b>
Геохимическая деятельность растений в цифрах . . . . .	100
Геохимические циклы элементов . . . . .	105
Чем питаются растения . . . . .	113
Триада плодородия . . . . .	117
Состав живого вещества . . . . .	125
<b>Глава 5. Химические элементы в биосфере</b>	<b>133</b>
Биокосное тело . . . . .	133
Химический состав почвы и микроэлементы . . . . .	139
Обмен вещества в биосфере . . . . .	146
<b>Глава 6. Геохимия окружающей среды</b>	<b>157</b>
Химические элементы и человеческое общество . . . . .	157
Металлизация биосферы . . . . .	166
Опасные уровни . . . . .	171
<b>Краткое послесловие</b>	<b>174</b>



# **Библиотека бесплатных учебников на сайте:**

***ussrvopros.ru***

**перейти**  **к**  
***каталогу***