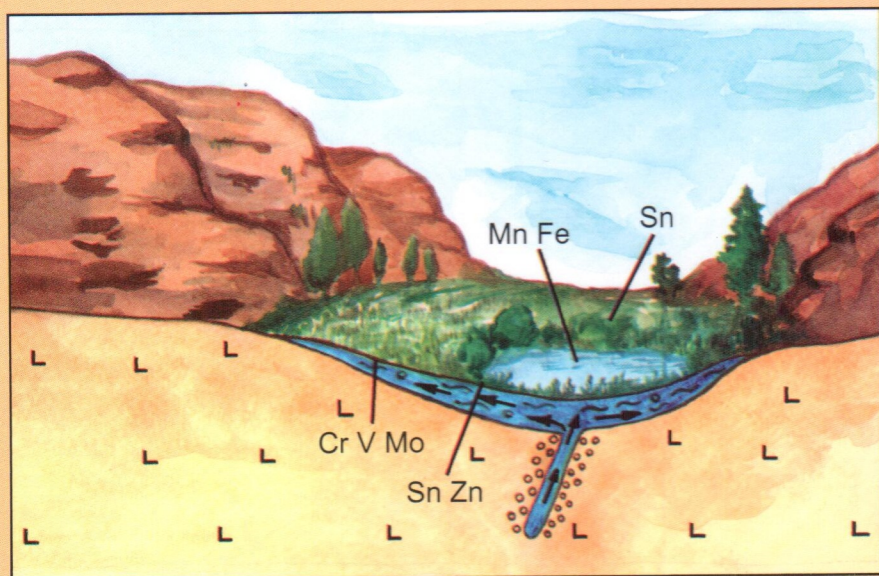


ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА



Издательство Московского университета
2002

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

Географический факультет

*Памяти профессора
Александра Ильича Перельмана
посвящается*

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Под редакцией
чл. корр. РАН Н. С. Касимова
проф. А. Е. Воробьёва

Издательство Московского университета

2002

4 5	Количественная оценка грунтовой толщи как геохимического барьера (В. И. Сергеев, Т. Г. Шимко, М. А. Кулешова, Н. А. Свиточ, В. Н. Шапкин)	334
4.5.1.	Изучение поглощающих свойств грунтов	335
4 5.2.	Оценка предельного времени работы грунтовой толщи как геохимического барьера	336
4 5 3	Оценка экранирующей способности грунтовой толщи в основании накопителя золошлаковых отходов (на примере Артемовской котельной)	342
4 6.	Математические модели мониторинга длительного техногенного загрязнения местности (В. Д. Ралута, К. П. Куценогий)	346
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		357
ЛИТЕРАТУРА		358

Научное издание

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Под редакцией
чл.-корр. РАН Н. С. Касимова
проф А. Е. Воробьёва

Редакторы.	А. Е. Воробьёв
	В. А. Стряпчий
Верстка	Т. Г. Левчик
Ответственный за выпуск	Н. Г. Гончарова

Подписано в печать 27.05.2003. Формат 60х90/16. Бумага офсетная
Печать офсетная. Усл. печ. л. 25,0. Тираж 400 экз.
Заказ № 1200,
Ордена "Знак Почета" Издательство Московского университета
125009, Москва, ул. Б. Никитская, 5/7.

УДК 550.4
ББК 26.30
Г35

Геохимические барьеры в зоне гипергенеза / Под ред.
чл.-корр. РАН Н. С. Касимова и проф. А. Е. Воробьева. – М.
Изд-во Моск. ун-та, 2002. – 395 с.

ISBN 5-211-06095-4

В книге, посвященной памяти А. И. Перельмана, рассмотрены общие вопросы учения о геохимических барьерах, описаны геохимические барьеры в природных, техногенных и природно-техногенных геосистемах. Изучены формы нахождения элементов и моделирования геохимических барьеров.

Для геохимиков, геологов, ландшафтоведов, экологов.

УДК 550.4

ББК 26.30

Монография выпущена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

© Российский фонд фундаментальных исследований, 2002

© Коллектив авторов, 2002

© Московский государственный университет, 2002

ISBN 5-211-06095-4

ПРЕДИСЛОВИЕ

Фундаментальное понятие геохимии — “геохимическое поле” — ассоциируется с представлением о непрерывности (континуальности) распределения химических элементов в земной коре и биосфере. В общем случае считается, что относительно однородные (в определенном масштабе) литогеохимические, био-, гидро- и атмохимические системы обладают внутри себя однородным полем распределения химических элементов. В ландшафтах, как продуктах взаимодействия слагающих их компонентов, представление о геохимическом поле усложняется, но также считается, что отдельные ландшафты обладают индивидуальными геохимическими полями, на чем основаны, в частности, многие методы геохимических поисков рудных месторождений по вторичным ореолам рассеяния. Таким образом, ландшафт — это сложная геосистема, состоящая из многих пересекающихся и накладывающихся друг на друга геохимических полей в его отдельных компонентах и подсистемах. Такое сложное геохимическое пространство, по сути, представляет собой *ландшафтно-геохимическое поле*.

Геохимические поля соседствуют друг с другом, их разделяют геохимические границы разной степени контрастности. Ярким выражением геохимической дискретности являются *геохимические барьеры*, на что в теоретико-методологическом плане впервые обратил внимание А. И. Перельман, создав целостное учение о геохимических барьерах.

Концепция геохимических барьеров базируется на трёх эмпирических правилах. Первое из них очевидно: *геохимические аномалии формируются на геохимических барьерах*. Естественно, что в большей степени это относится к физико-химическим барьерам, которые приурочены к линиям контрастных градиентов гео-

химических полей. Из определения геохимического барьера следует, что если нет изменений внешних факторов миграции, то геохимические барьеры не образуются. Второе правило вытекает из первого и представляет собой геохимический аналог известного в биологии экотона красного эффекта или эффекта опушки (на границе биоценозов увеличивается число видов и особей): *геохимические барьеры формируются на границах сопряженных ландшафтов или подсистем ландшафтов* (правило геохимической экотонности). Третье правило также связано с контрастностью геохимических границ, правда, оно менее очевидно: *на более контрастных геохимических границах формируются более ёмкие геохимические барьеры*.

В предлагаемой монографии, составленной коллективом авторов, подводятся основные итоги исследованиям геохимических барьеров в различных системах зоны гипергенеза – горных породах, корях выветривания, континентальных отложениях, почвах, ландшафтах. Книга подготовлена по материалам конференции “Геохимические барьеры в зоне гипергенеза” (октябрь 1999 г.), посвященной памяти основателя учения о геохимических барьерах А. И. Перельмана (1916–1998).

В первой главе рассматриваются общие вопросы и положения учения о геохимических барьерах, теории его становления и развития принципы и методы изучения и классификации барьеров, роль структурно-функциональной организации барьеров в миграции веществ, их мелкомасштабное картографирование, барьерные зоны в океане

Во второй главе приводятся результаты изучения геохимических барьеров в природных геосистемах – их роль в формировании эпигенетических аномалий и месторождений урана, особенностей формирования барьеров в гидротермальных и экзогенных рудообразующих системах, классификация геохимических барьерных зон в таежных и тундровых ландшафтах, в океане.

Третья глава посвящена относительно новой сфере приложения теории геохимических барьеров – техногенным ландшафтам. Рассматривается роль геохимических барьеров в формировании техногенных месторождений, особенности миграции и концентрации радионуклидов, компонентов ракетного топлива, поведение тяжелых металлов в городских ландшафтах

В четвертной главе приведены экспериментальные материалы по формам осаждения химических элементов на барьерах, рассматриваются вопросы натурального и математического моделирования геохимических барьеров.

Книга написана в основном учениками и последователями А. И. Перельмана, кто активно воспринял и развивал его новые идеи и методы. Она – дань уважения большому учёному и прекрасному человеку – Александру Ильичу Перельману

Н С Касимов

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ УЧЕНИЯ О ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

1.1. СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ О ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

Понятие о геохимических барьерах, как об участках земной коры, где на коротком расстоянии происходит резкое изменение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация, А. И. Перельман ввел в научный обиход в 1961 г. Оно давало объяснение многим аномальным концентрациям не только в зоне гипергенеза земной коры, но фактически во всех компонентах географической и геологической оболочек Земли, и сразу нашло широкое применение в науках о Земле и окружающей среде. К теории геохимических барьеров А. И. Перельман пришел, изучая связи между почвой, корой выветривания, грунтовыми и поверхностными водами, рудными месторождениями, которые осуществляются посредством миграции атомов.

1.1.1. Становление теории геохимических барьеров

Процессы миграции элементов занимали А. И. Перельмана на протяжении всей жизни, начиная со студенческих лет, когда он на почвоведно-географическом факультете МГУ избрал своей специальностью геохимию и в дальнейшем с ее позиций подходил к изучению закономерностей, определяющих подвижность элементов в биогенных системах земной коры. Увлечшись геоэнергетической теорией А. Е. Ферсмана, он применил ее к определению миграционной способности элементов в почве и коре выветривания [221]. Однако в дальнейшем он пришел к выводу, что многие явления в зоне гипергенеза трудно объяснимы только с точки зрения гео

энергетической теории, т. к. здесь реальная миграция химических элементов зависит от геологической деятельности организмов и других факторов, а не только от энергетики кристаллической решетки образующихся минералов и растворимости солей. Водная миграция элементов в зоне гипергенеза во многом определяется концентрацией веществ в растворе, которая не учитывается геоэнергетической теорией. А. И. Перельманом был сделан вывод, что интенсивность водной миграции элементов в зоне гипергенеза связана с энергетическими характеристиками их ионов, но не определяется ими полностью [223].

Его первые печатные работы (1940–1947 гг.) посвящены изучению подвижности элементов в процессах выветривания и почвообразования и количественной оценке энергетики этих процессов. Подвижность элемента рассматривалась как способность его к миграции, установлена зависимость этой миграции от подвижности других элементов. Применяв методы термохимии к изучению геохимических процессов в почве и коре выветривания, он установил, что характерной особенностью биокосных систем зоны гипергенеза, определяющей своеобразие протекающих в них геохимических процессов и последовательность химических реакций является дефицит реагентов.

А. И. Перельман сформулировал *принцип торможения химических реакций*: если в системе один из реагентов присутствует в количестве, недостаточном для реализации всех возможных реакций, то будут осуществляться лишь те реакции, для которых характерно максимальное химическое сродство или наименьшая величина произведения растворимости. Эти реакции, расходуя “на себя” дефицитные реагенты, препятствуют реализации других возможных реакций — с меньшим сродством или с большим произведением растворимости. Большой материал к познанию процессов перераспределения химических элементов в земной коре дала работа на рудных месторождениях (урановых, медных, молибденовых, серных и др.); было установлено, что вся осадочная толща пород в зоне гипергенеза повсеместно несет на себе следы былой деятельности подземных вод, и что водная среда — основная среда миграции химических элементов. Водоносный горизонт рассматривается как особое трехфазное биокосное тело, в котором твердая, жидкая и газообразная фазы тесно между собой связаны и

взаимообусловлены. Эти положения имели большое значение для изучения гидрогенных и гидротермальных рудных месторождений. Доказано, что геохимические особенности природных вод как среды миграции, определяются окислительно-восстановительными и щелочно-кислотными условиями, которые создаются теми поморфными элементами воздушной (O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 и др.) и водной (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и др.) миграции. Эпигенетические изменения, обусловленные такими водами в разных биокосных системах (почвах, илах, корях выветривания водоносных горизонтов), имеют много сходных черт.

Во всех биокосных системах земной коры протекают геохимически однотипные процессы миграции и концентрации элементов. Это обстоятельство дало возможность разработать единую геохимическую классификацию эпигенетических процессов зоны гипергенеза и природных вод и выделить эпигенетические процессы окислительного ряда, восстановительного глеевого и восстановительного сульфидного (сероводородного) ряда. Для построения геохимической классификации важное значение имел вывод, что в пределах восстановительной среды главное значение имеет не только величина Eh , но и, прежде всего, наличие или отсутствие восстановителя – сероводорода и его производных (HS^- и S^{2-}). При одних и тех же значениях Eh и pH геохимические условия могут быть резко различными в зависимости от содержания H_2S .

В табл. 1.1 показаны 12 наиболее распространенных геохимических классов вод, обуславливающих разнообразие эпигенетических процессов и водной миграции в зоне гипергенеза. Далее А. И. Перельманом были установлены закономерности миграции и концентрации элементов в биокосных системах земной коры, разработаны методы количественного определения их миграционной способности. В развитие идей Б. Б. Полюнова о корях выветривания и рядах водной миграции химических элементов [250] был предложен коэффициент водной миграции K_x – отношение содержания элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в дренируемых породах (почвах, корях выветривания). По величине K_x можно сравнивать интенсивность миграции распространенных и редких элементов в окислительной и восстановительной обстановках и определять контрастность интенсивно

сти миграции одного и того же элемента в разных геохимических процессах

Таблица 1 1

Основные геохимические классы вод ландшафтов
и биосферы [217]

Щелочно-кислотные условия вод	Окислительно-восстановительные условия вод		
	Окислительные	Восстановительные без сероводорода, глеевые	Восстановительные с сероводородом и его производными
Сильнокислые (pH<3)	1. Сильнокислые кислородные H^+ , Fe^{3+} , Al^{3+}	5. Сильнокислые глеевые H^+ , Fe^{2+}	9. Сильнокислые сероводородные H^+ , H_2S
Кислые и слабокислые (pH 3-6,5)	2. Кислые и слабокислые кислородные H^+	6. Кислые и слабокислые глеевые H^+ , Fe^{2+}	10. Кислые и слабокислые сероводородные H^+ , H_2S
Нейтральные и слабощелочные (pH 6,5-8,5)	3. Нейтральные и слабощелочные кислородные Ca^{2+}	7. Нейтральные и слабощелочные глеевые Ca^{2+} , Fe^{2+}	11. Нейтральные и слабощелочные сероводородные Ca^{2+} , H_2S
Сильнощелочные (pH $\geq 8,5$)	4. Сильнощелочные кислородные Na^+ , OH^-	8. Сильнощелочные глеевые Na^+ , OH^-	12. Сильнощелочные сероводородные Na^+ , OH^- , H_2S

Понятие *геохимический барьер* включает в себя представление не только об определенной геохимической обстановке, но и о ее изменении на контакте двух геохимических полей. Геохимический барьер – это и переходная зона, в пределах которой один геохимический процесс резко сменяется другим, происходит изменение типа и интенсивности миграции, влекущее за собой осаждение (концентрацию) химических элементов или их соединений. Его размеры и морфогеохимические особенности (длина, ширина, мощность, контрастность, градиент, емкость, устойчивость и интенсивность концентраций элементов) определяются размерами и контрастностью соприкасающихся геохимических полей и процессов.

Поскольку геохимические барьеры формируются везде, где происходит изменение условий миграции – на дне морей, океанов,

озер, в горизонтах подземных вод, коре выветривания, зонах разломов, на контакте пород разного литологического состава, в речных долинах, в дельтах рек, почвах и т. д., то теория геохимических барьеров позволяет с единых позиций систематизировать все разнообразие процессов концентрирования элементов в земной коре.

Различают геохимические барьеры природные и техногенные, в каждом из них выделено три класса: механические, физико-химические и биогеохимические. Наиболее детально охарактеризованы физико-химические барьеры, играющие важнейшую роль в процессах перераспределения вещества особенно в ландшафтах, коре выветривания, водоносных горизонтах.

По агенту, приводящему к концентрации элементов, выделено 8 классов барьеров: кислородный, сероводородный, глеевый, щелочной, кислый, испарительный, сорбционный, термодинамический. Удачно применив матричный принцип систематики главных факторов, определяющих формирование барьеров (класс барьера и класс водной миграции), А. И. Перельман разработал классификацию физико-химических барьеров и определил парагенные ассоциации концентрирующихся элементов [219]. Это открыло большие возможности интерпретации и прогнозирования поведения химических элементов в земной коре. Зная класс барьера и геохимические условия поступающего к нему потока, можно было прогнозировать концентрирующиеся на барьере элементы. С другой стороны, имея парагенезис осадившихся на барьере элементов, можно было восстановить класс барьера и условия миграции в поступающем к нему потоке. Последнее дало мощный толчок развитию исторической геохимии ландшафтов, объяснению процессов рудообразования и разработке геохимических методов поисков полезных ископаемых.

Первыми понятие о геохимических барьерах стали использовать геологи-рудники и поисковики при объяснении процессов рудообразования и формирования вторичных ореолов рассеяния. Концентрации элементов в зоне гипергенеза рассматривались как проявления геохимических барьеров, что давало возможность определить геохимическую ситуацию, характерную для данного участка в период формирования этих концентраций, наметить перспективные участки поисков.

1 1 2 Геохимические барьеры в гидротермальных системах

При изучении эпигенетических изменений в коре выветривания, обусловленных деятельностью подземных вод, было отмечено, что, несмотря на имеющиеся различия, гипергенные и гидротермальные процессы имеют много общих черт [217]. И те, и другие протекают в водной среде по законам физической химии. Многие минералы (кварц, кальцит, сидерит, родохрозит, пирит, каолинит, барит и др.) образуются как в гипергенных, так и в гидротермальных условиях.

В поведении химических элементов в гидротермальных системах, как отмечали их исследователи (А. Е. Ферсман, А. А. Сауков, Д. С. Коржинский, А. В. Щербаков и др.), большую роль играет "режим серы" и изменение щелочно-кислотных условий. Это позволило А. И. Перельману все геохимическое разнообразие гидротермальных обстановок объединить в два больших типа: гидротермальная среда без активного сероводорода и его аналогов, благоприятная для миграции большинства тяжелых металлов; гидротермальная среда с активным сероводородом, благоприятная для осаждения большинства тяжелых металлов. В табл. 1.2 приведена матричная систематика современных гидротерм по особенностям сероводородного режима и щелочно-кислотных условий.

Одной из наиболее сложных и практически важных проблем геохимии гидротермальных систем является установление причины осаждения элементов из растворов при формировании рудных концентраций. А. И. Перельман предложил в качестве методологической основы решения этой проблемы использовать понятие о геохимических барьерах.

В гидротермальных системах барьеры образуются в результате понижения температуры, давления, смешения восходящих глубинных растворов с водами верхних структурных этажей артезианского бассейна, влияния вмещающих пород и других факторов. Гидрогенные рудные месторождения образуются на геохимических барьерах. Проанализировав особенности рудообразования в различных типах гидротермальных месторождений, он установил основные классы геохимических барьеров в гидротермальных системах и виды концентраций элементов на них (табл. 1.3).

М тр чная систематика основных гидрот рм

Щелочн кислотные условия	Окислительно-восстановительные условия		
	Окислительные	Восстановительные без H_2S (термальные глеевые)	Восстановительные с H_2S и его производными (сероводородные и сульфидные)
Сильнокислые	I. Сильнокислые кислородные (кислые термы областей вулканизма)	V. Сильнокислые глеевые (хлоридные рассолы платформ и передовых прогибов)	IX. Сильнокислые сероводородные (кислые фумаролы вулканических районов)
Слабокислые	II. Слабокислые кислородные	VI. Слабокислые глеевые (слабокислые рассолы Челюкена)	X. Слабокислые сероводородные (сероводородные воды)
Нейтральные и слабощелочные	III. Нейтральные и слабощелочные кислородные	VII. Нейтральные и слабо- щелочные глеевые (азотнокислые гейзеры Камчатки)	XI. Нейтральные и слабощелочные сероводородные сульфидные (источники Карловых Вар и др.)
С и н щ н и е	IV. Сильнощелоч- ные кислородные	VIII. Сильнощелочные азотные термы гранитоидов и других пород	XII. Сильнощелочные сероводородно-сульфидны (Тбилисские термы)

Таблица

Ви ы концентраций элементов на геохимических барьерах

Состав вод, поступающих к геохимическому барьеру												
Воды с окислительной обстановкой (кислородные и др.)			Воды с восстановительной обстановкой									
			Бессероводородные (в зоне гипергенеза – глеевые)							Сероводородные и сульфидные		
Щелочно-кислотные характеристики вод												
сильнокислые	кислые и слабокислые	нейтральные и щелочные	сильно-щелочные	сильно-щелочные	кислые и слабокислые	нейтральные и щелочные	сильно-щелочные	сильно-щелочные	кислые и слабокислые	нейтральные и щелочные	сильно-щелочные	
Классы вод (в гипергенных системах, в том числе биокосных I –12; в гидротермальных системах I–XII)												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	0			12
I	I	II	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X		X	XII
Классы геохимического барьера												
Окислительный (кислородный и др.) A												
A	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9		A11	A12	
AI	AII	AIII	AIV	AV	AVI	AVII	AVIII	AIX	AX	AXI	AXII	
Сульфидный (сероводородный и др.) B												
B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	-				
BI	BII	BIII	BIV	BV	BVI	BVII	BVIII	-	-	-	-	-
Восстановительный без H ₂ S (в зоне гипергенеза и глеевый) C												
1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	
CI	CII	CIII	CIV	CV	CVI	CVII	CVIII	CIX	CX	CXI	CXII	
Щелочной D												
D1	D2	D3		D5	D6	D7		D9	D10	D11		
DI	DII	DIII	-	D	DVI	DVII	-	DIX	DX	DXI	-	-
Кислый E												
-	E2	E3	E4		E6	E7	E8		E10	E11	E12	
-	EII	EIII	EIV		EVI	EVII	EVIII		EX	EXI	EXII	
Испарительный F												
1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	9	F10	F11	F12	
Сорбционный G												
G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	
GI	GII	GIII	GIV	GV	GVI	GVII	GVIII	GLX	GX	GXI	GXII	
Термодинамический H												
H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9		H11	H12	
HI	HII	HIII	IIIV	IIV	HVI	HVII	HVIII	HIX	HX	HXI	HXII	
Сульфатный I												
1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9	0	I11	I12	
	II	III	IV	IV	IVI	IVII	IVIII	IX	X	IXI	IXII	

Для многих гидротерм были рассчитаны коэффициенты водной миграции и концентрации химических элементов (табл. 1.4). Особенно большую роль в формировании гидротермальных месторождений играют сероводородные и термодинамические барьеры [219, 225, 240].

Геохимический барьер – это открытая, неравновесная, динамическая, самоорганизующаяся система с множеством факторов, обуславливающих осаждение элементов. В миграционном потоке, приближающемся к барьеру, для каждого химического элемента, способного осаждаться на нем, существует свой пространственно разобщенный геохимический барьер. Осаждение элементов в зоне барьера происходит в соответствии с принципом торможения реакций. Особенно ярко это проявляется в случае концентрации металлов на восстановительном сероводородном барьере. Если содержание H_2S в зоне барьера равно тому количеству, которое необходимо для осаждения всех металлов, содержащихся в потоке, поступающем к барьеру, то образуются труднорастворимые сульфиды этих металлов (Fe, Cu, Zn, Pb, Ag и т.д.) и формируются полиметаллические руды.

При дефиците сероводорода формируются монометалльные руды или руды, содержащие небольшое количество металлов (2–3, например). Последовательность осаждения металлов при этом зависит от величины изобарного потенциала реакции образования сульфидов или от их произведения растворимости.

При дефиците H_2S из природных вод почти всегда в первую очередь будет осаждаться медь, как обладающая наиболее высоким изобарным потенциалом, а затем Pb, Zn, Co, Ni, Fe и другие металлы. Именно этим объясняется формирование медных руд типа медистых песчаников в породах красноцветных формаций Приуралья, Казахстана, Средней Азии и других районов. При дефиците H_2S , который был характерен для многих водоносных горизонтов красноцветной формации в эпоху рудообразования, и ионов S^{2-} и HS^- могло не хватать для осаждения других металлов, даже если они и имелись в повышенных количествах в подземных водах [37, 217].

А. И. Перельман теоретически рассчитал, что в соответствии с принципом торможения реакций в условиях дефицита H_2S должна наблюдаться определенная эпигенетическая зональность в размещении рудных зон в сульфидных месторождениях: на границе

Таблица 1 4

Ряды интенсивности миграции и концентрации элементов
в термальных водах

Регион, Гидротермь			Интенсивность миграции и концентрации элементов по величине K_t					
			Очень сильная 000000– 700	Силь- ная 700–20	Средняя 20–1,0	Слабая 1 0– 0 05	Очень слабая 0,05– 0,001	Ничтож- но малая <0,001
Гвинея (западная Африка)			Cl, Br, I		Na, K, Ca S Ag	V, Ba, Mn, Pb Zn	Cu, Si, T	
П-ов Чукотки	Бессероводородные воды апперонских отложений		Cl, Br, I		Na, Ca, Mg, Cs	S, As, Li, Rb	K, Fe, Cu	
		красно- цветной толщи	Cl, B, I	Na, Ca, Sr, Li, As, Tl	S, Mg, K, Ba, Mn, Zn, Mo, Cu, Pb	N, Rb	Fe	S, Al
	Сероводородные воды красно- цветной толщи		Cl, B	I	S, Na, Ca, Li, Sr, As, B, Tl	Mg, Ni, Cs	K, Mn, Ba, Rb, Mo	Fe, Cu, Al, Si
Рассолы Калифорнии, Солтон-Сити			Cl	Br, I, B, Li, Ag	Na, Ca, K, Sr, Mn, F, Pb, Zn	Ba, Ni, Cu, Fe	S, Mg, Si, Cr	
Впадины Красного моря			Cl	B	Na, S	Ca, Mg, K, Sr, Mn, Zn, Co, Pb	Fe, Ni, Cu	S
П-ов Камчатка и Курильские острова (воды бессероводородные)	кислые		Cl, Br, I	S, As	Na, Ca, Mn, Li, Cs, Zn, Pb, Sb, Cr	K, Mg, Rb, Fe, Ni, Al, Cu, F, Si, Sr, Sc, Y, Zr, Ti, V, Co		
	щелочные		Cl	As, Br, I, Cs	S, Na, Sn, Li	K, Mg, Ca, Rb, Mn, Pb, Cu, Zn, Co, F, Y, Sr, Si	Ni, Fe, Cr	Ti, Al
Япония (воды сероводород- содержащие)	кислые			Cl, S, As, Ag	Pb, V	K, Na, Mg, Ca, Fe, Al, Si, Au, Cu, Zn, Mn, Mo, Li, Cs, Sr, F	Sn, Sb, Ti, Cr, Co, Rb, Be	Ni
	щелочные		Cl	Br, B	K, Na, Li, Cs	Pb, Zn, Mo, Mn, V, Ba, Sr Rb	Mg, F, Ca, Fe, Al, Si, Sn, Ti, Cr, Be	S, Na, Co

барьера со стороны кислородных вод – зона пониженного содержания H_2S – должны осаждаться сульфиды меди, дальше в центре барьера – зона господства H_2S – свинец, цинк и другие металлы. Изученная Л. Ф. Наркелюном минералогическая зональность в рудах месторождения Джеккаган подтвердила эти теоретические построения. Здесь в серых рудоносных песчаниках, на границе с красноцветными их толщами (сероводородный восстановительный барьер) наблюдается раздельное осаждение рудообразующих металлов. Выделяются последовательно сменяющие друг друга рудные зоны: халькозиновая (Cu_2S), борнитовая (Cu_2FeS_4), халькопиритовая ($CuFeS_2$), галенитовая (PbS), сфалеритовая (ZnS), пиритовая (FeS_2).

На основе теории геохимических барьеров был объяснен генезис эпигенетических гидрогенных месторождений урана, разработана теория образования его экзогенных месторождений. Роли геохимических барьеров в урановом рудообразовании в сборнике посвящена специальная статья.

В дальнейшем понятие о геохимических барьерах стали широко использовать в своих исследованиях гидрогеологи и гидрогеохимики (В. Л. и Вик. Л. Барсуковы, В. С. Голубев, А. К. Лисицин, И. В. Мельников, Г. Б. Наумов, Е. В. Плющев, В. Г. Прохоров, В. И. Фомичев и др.)

1.1.3 Геохимические барьеры и геохимические методы поисков рудных месторождений

Геохимические методы поисков рудных месторождений особенно широкое развитие получили в послевоенные годы – период бурного развития промышленности и горно-геологических изысканий.

В рудных провинциях СССР литохимической съемкой было выявлено огромное количество геохимических аномалий, открыты новые месторождения. Однако многие аномалии остались не оцененными, т. к. трудно поддавались расшифровке существовавшими тогда методами. Особенно много не оцененных аномалий (десятки тысяч) оставалось в рудных провинциях Казахстана.

Под руководством А. И. Перельмана для Южного Урала, Казахстана, Сибири, Средней Азии и других районов были разработаны методики оценки таких аномалий с позиций геохимии ландшафта и теории геохимических барьеров. Большой объем деталь-

ных работ был выполнен группой сотрудников МГУ (Н. С. Касимовым, Ю. В. Проскуряковым, Р. С. Смирновой, С. И. Сотниковой, И. А. Шмельковой и др.) в рудных провинциях Казахстана. Ландшафтно-геохимический подход к оценке аномалий базировался на принципах дифференциации и историзма, что предполагает детальное изучение истории развития вторичных ореолов рассеяния с их многочисленными аномалиями на протяжении всего периода гипергенного изменения месторождения. Одной из главных методологических основ такого изучения является понятие о зонах выщелачивания и геохимических барьерах, которые играли первостепенную роль в изменении характера вторичных ореолов рассеяния. Под их воздействием аномалии ореолов ослабевали, деформировались, усиливались, отрывались, исчезали и появлялись вновь. Это привело к тому, что интенсивность аномалии, ее размеры не всегда находятся в прямой зависимости от размеров оруденения. Часто слабой аномалии соответствует крупное месторождение, а большой и контрастной аномалии – рудодоявление.

Для оценки и разделения рудных аномалий от безрудных была разработана методика составления разномасштабных специализированных ландшафтно-геохимических и палеогеохимических карт, а также карт элементарных ландшафтов. Детальный анализ таких карт помогает восстановить историю развития аномалий, выявить геохимические барьеры, усиливавшие аномалии и процессы выщелачивания, ослаблявшие их, формирование оторванных аномалий, а использование дифференцированного фона по содержанию химических элементов в отдельных элементарных ландшафтах позволяет отбраковать безрудные (ландшафтные, породные, техногенные) аномалии [76, 83, 88, 230, 241].

В рудных провинциях Южного Урала и Казахстана был выявлен и изучен широкий комплекс геохимических барьеров: кислородных, сероводородных, глеевых, щелочных, кислых, испарительных, сорбционных, термодинамических, несущих информацию о природе аномалий. Однако наиболее информативными были признаны эпигенетические концентрации марганца и железа на кислородно-сорбционных барьерах. На этих барьерах часто формируются оторванные геохимические аномалии Pb, Mo, Cu, Ni, Co и других металлов [65, 76, 84, 237, 242, 259].

Методика оценки рудных и безрудных аномалии, связанных с гидроксидами железа и марганца, была разработана на примере изучения “железных шляп” – локальных скоплений остаточных гидроксидов железа в верхней части зоны окисления сульфидных месторождений. Они широко распространены на древних денудационных равнинах Южного Урала и Казахстана. В ландшафте они проявляются аномалиями разной контрастности.

Ландшафтно-геохимическими работами в Казахстане выявлено три вида скоплений гидроксидов: “железные шляпы” на мелко-сопочнике, “железные шляпы” на пенеплене и “железные шляпы” в зонах разломов. На территории мелко-сопочника они характеризуются богатым скоплением вторичных рудных минералов и являются прямым поисковым признаком на сульфидные месторождения. Продуктивность рудой минерализации таких “шляп” может использоваться для оценки оруденения на глубину [133, 134].

“Железные шляпы” на пенеплене пережили мощный цикл кислото выщелачивания при формировании древней коры выветривания, что привело к формированию слабовыраженных мало-контрастных аномалий. Однако эти мало-контрастные аномалии также могут служить прямым указанием на рудные месторождения. “Железные шляпы” в зонах разломов – это, как правило, “ложные железные шляпы”. Они формируются при окислении глеевых вод, поднимающихся по разломам, на сорбционно-кислородном геохимическом барьере и характеризуются скоплением бурых железняков и пленочным ожелезнением в зонах трещиноватости пород. Отличить безрудное ожелезнение в зонах разломов от зоны окисления сульфидных месторождений позволяет анализ парагенной ассоциации элементов в гидроксидах железа и реликтовых текстур окисленных сульфидов.

Детальные ландшафтно-геохимические работы в рудных провинциях Южного Урала и Казахстана позволили уточнить комплекс элементов концентрирующихся на геохимических барьерах в разных видах геохимических ландшафтов и установить новую разновидность испарительного геохимического барьера – нижний испарительный барьер, формирующийся над уровнем неглубоко залегающих грунтовых вод. С таким барьером обычно связаны аномалии Mo, Zn, Cu, Co и других рудных элементов. В районах неотектонических поднятий в рыхлых отложениях наблюдались

реликты нескольких нижних испарительных барьеров с приуроченными к ним разноконтрастными аномалиями рудных металлов. Такие аномалии оценивались как безрудные, фиксирующие былые уровни стояния грунтовых вод.

Аномалии вида А6-Г6 изучены Т. Т. Таисаевым в таежно-мерзлотных ландшафтах Сибири, где при выходе глеевых вод на дневную поверхность, гидроксиды железа и марганца накапливаются в виде конкреций, пластов бурых железняков и других железомарганцевых аккумуляций [313, 320]. Такие аккумуляции, адсорбируя рудные элементы, несут информацию об оруденении, расположенном на глубине, ниже уровня грунтовых вод заболоченной территории. Было установлено, что вблизи месторождений они характеризуются парагенетической ассоциацией элементов, характерной для руд и их первичных ореолов. Это позволило разработать новый вариант литогеохимических поисков рудных месторождений на основе анализа современных железистых осадков, который значительно облегчает опосредованное обнаружение болот, где применение обычных литохимических методов затруднено [315]. Он эффективен даже при наличии подстилающих болото аллохтонных отложений мощностью более 10 м. Этим методом на заболоченных флангах известных рудных полей был выделен и рекомендован к разведке ряд новых перспективных участков [313]

1 1 4 Геохимические барьеры в природных ландшафтах

В ландшафтах встречаются практически все группы классов и виды геохимических барьеров, установленные для зоны гипергенеза А. И. Перельманом. Контрастная радиальная геохимическая дифференциация ландшафта определяет широкое развитие геохимических барьеров в его вертикальном профиле: между генетическими горизонтами почв, внутри почвенных горизонтов, в подстилках, в живом веществе. Несколько менее контрастны латеральные геохимические барьеры, но и на них, например, на границах между ландшафтами, формируются ландшафтные аномалии многих элементов

Контрастность, емкость и степень концентрации химических элементов на геохимических барьерах в природных фоновых

ландшафтах, разумеется, меньше, чем в ландшафтах рудных провинций, при рудообразовании и т. д. Многочисленными исследованиями установлены типоморфные геохимические барьеры в ландшафтах различных природных зон и парагенетические ассоциации накапливающихся элементов. Особенно хорошо изучены геохимические барьеры в наземных ландшафтах и донных отложениях аквальных ландшафтов.

Геохимические барьеры в наземных ландшафтах

Формирование геохимических барьеров в ландшафтах связано с неоднородностью, мозаичностью и дифференциацией геохимических полей. В настоящее время накоплен значительный фактический материал позволяющий оценить степень "барьерности" вертикальной (радиальной) и субгоризонтальной (латеральной) геохимической структуры ландшафтов различных природных зон [76, 81, 135, 178 и др.], разработаны принципы картографирования почвенно-геохимических барьеров. Очевидно, что степень "барьерности" радиальной геохимической структуры ландшафта, сочетание и контрастность геохимических барьеров в генетических горизонтах почв определяются в первую очередь окислительно-восстановительной, щелочно-кислотной, биогеохимической и сорбционно-литологической дифференциацией почвенного профиля.

Практически каждый генетический горизонт почвы представляет собой тот или иной геохимический барьер разной степени емкости или контрастности (табл. 1.5) [84]. С этих позиций в общем виде можно выделить четыре степени геохимической контрастности радиальной структуры элементарного ландшафта или латеральной структуры почвенно-геохимических катен (табл. 1.6), что позволяет полуколичественно оценивать "барьерность" ландшафтно-геохимических границ

Генетический профиль почвы в зависимости от геохимической контрастности горизонтов, наличия зон выщелачивания часто представляет собой "слоеный пирог" из радиальных геохимических барьеров, которые чередуются или накладываются друг на друга (рис. 1.1). Одни и те же классы барьеров в почвах различных природных зон имеют разную видовую геохимическую специализацию. Так, сорбционный барьер в иллювиальных горизонтах подзо-

Сочетания геохимических барьеров в генетических горизонтах почв [81]

Индексы	Горизонты	Почвенно-геохимические барьеры						
		Сорбционные и хемосорбционные			Сорбционные и хемосорбционные		Термические и термодинамические	
		малоемкие (E ₁)	умеренные (E ₂)	высокие (E ₃)	окислительные (Co)	восстановительные (Cв)	внутрипочвенные (И ₁)	поверхностные (И ₂)
O	органический			+++				
AO	грубогумусовый			+++				
A	гумусовый		++					
A ₂	гумусовый элювиальный	+						
B _{fe}	иллювиальный железистый		++		+			
B	иллювиальный текстурный			+++				
B ₁ ^{Na}	солонцовый			+++				
B _{ca}	карбонатный				+		+	
B _{св}	гипсовый				+		++	
S	солончаковый				+	+		+++
G	глеевый					++		
G _s	сероводородный					+++		

*Степень проявления признаков аккумуляции: +, ++ +++

листых иллювиально-глеевых почвах севера Западной Сибири относится к виду G2 (сорбция из кислых окислительных растворов), а сорбционный барьер в солонцовых горизонтах солонцов юга региона относится к видам G3-G4 (сорбция происходит в щелочной и сильнощелочной среде). На барьерах G2 и G3-G4 осаждаются разные парагенезисы химических элементов [135]. Подобные парагенезисы элементов установлены для большинства видов почвенно-геохимических барьеров [178], что является основой для осуществления фонового мониторинга природной среды

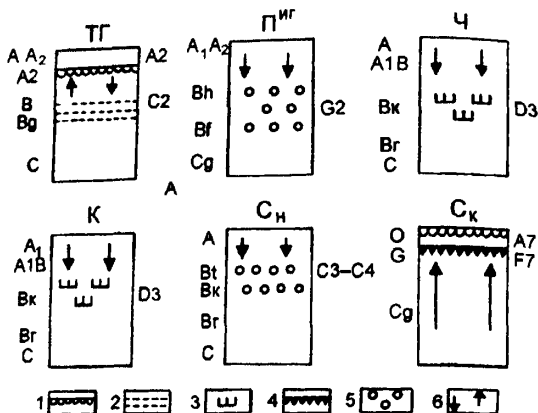


Рис. 1.1. Радиальные геохимические барьеры в основных типах почв Западной Сибири и Казахстана [182].

Барьеры: 1 – кислородный; 2 – глеевый; 3 – щелочной; 4 – испарительный; 5 – сорбционный. 6 – направление движения растворов. Типы почв: ТГ – тундровая глеевая, Пиг – подзолистая иллювиально-глеевая; Ч – черноземная; К – каштановая; С_н – солонец; С_к – солончак

Латеральные барьеры в ландшафтах связаны с катенарной геохимической дифференциацией. Их формирование связано с совокупностью ландшафтно-геохимических процессов – биогеохимическими, физико химическими и физико-механическими явлениями, сопровождающимися накоплением, трансформацией, аккумуляцией и пространственной дифференциацией органических органо-минеральных и минеральных соединений. Их контрастность и емкость также определяются геохимической дифференциацией соседствующих элементарных ландшафтов. Большинство ландшафтно-геохимических процессов и сопутствующих им барьеров охватывают несколько природных зон (рис 1.2), но в отдельных зонах изменяются их соотношения, формы проявления виды и парагенезисы концентрирующихся элементов [81].

Изменения пространственной связи геохимических барьеров с катенарной структурой ландшафтов различных природных зон

показаны на рис. 1.3. Представляя собой как бы устойчивый геохимический каркас ландшафта, где в зонах аккумуляции химические элементы находятся в наименее подвижных формах, геохимические барьеры определяют способность ландшафта к накоплению или, наоборот, к самоочищению от техногенных элементов и соединений. В конечном итоге это определяет основные черты эколого-геохимической устойчивости почв и ландшафтов в целом к техногенным химическим нагрузкам

Таблица 1 6

Критерии дифференциации почвенно геохимических катен

Степень дифференциации	Виды дифференциации	Балл
Слабая	Биогенная [*]	1
Средняя	Щелочно-кислотная; <i>текстурная испарительная</i> ; биогенная	2
Сильная	<i>Окислительно-восстановительная (кислородно-глеевая)</i> щелочно-кислотная; текстурная испарительная; биогенная	3
Очень сильная	<i>Окислительно-восстановительная (кислородно-сульфидная)</i> щелочно-кислотная; текстурная испарительная; биогенная	4

*Курсивом выделены облигатные критерии дифференциации, остальные факультативные критерии, их присутствие или отсутствие не является решающим при определении степени дифференциации. Биогенной дифференциации в сочетании с текстурной и/или испарительной присваивается балл 1-2

Геохимические барьеры в аквальных ландшафтах

Эти геохимические барьеры привлекают внимание как механизмы концентрирования химических элементов и их соединений в конечных бассейнах местной, региональной и макрорегиональной миграции веществ. В аквальных ландшафтах на них образуются и (или) усиливаются полигенетические геохимические аномалии природного, рудного и техногенного происхождения. В систематическом плане лучше изучены разнообразные геохимические барьеры или барьерные зоны в морях и океанах [112]. В связи с этим далее рассматриваются в основном геохимические барьеры (ГХБ) аквальных ландшафтов суши, среди которых выделяются практически все типы, классы и виды ГХБ, характерные для наземных геосистем

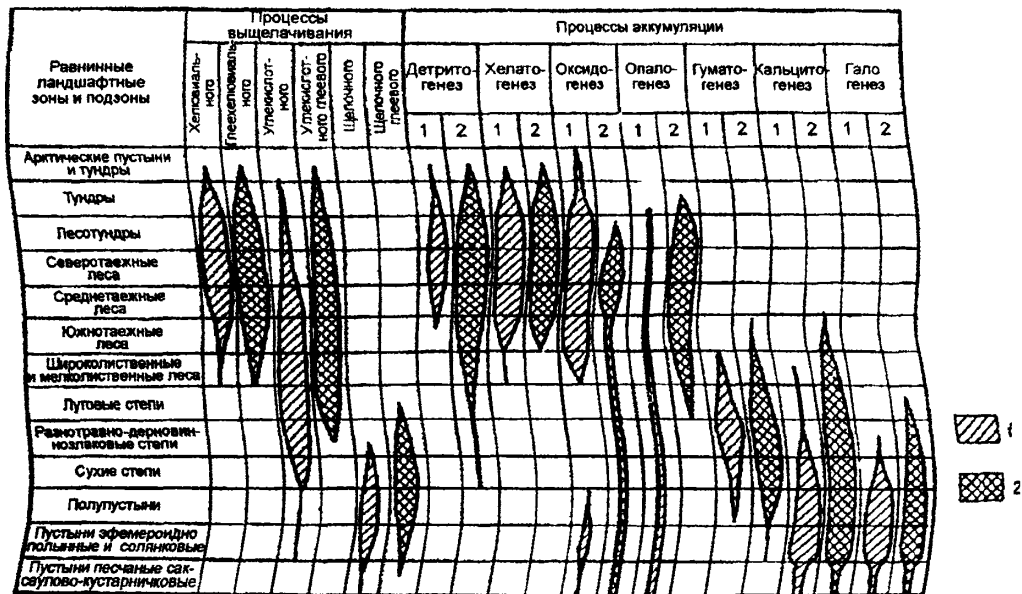


Рис 12 Распространение ландшафтно-геохимических процессов в различных природных зонах [81]
Ландшафты: 1 – субэральные, 2 – суперэральные

Экосистемы		Тундры и лесотундры			Хвойные и смешанные леса			Степи			Полупустыни и пустыни		
Элементарные ландшафты		автономные	гетерономные		автономные	гетерономные		автономные	гетерономные		автономные	гетерономные	
		Э ^а	ТЭ ²	С ²	Э ^а	ТЭ ²	С ²	Э ^а	ТЭ ²	С ²	Э ^а	ТЭ ²	С ²
Ландшафтно-геохимические барьеры	кислые окислительные												
	кислые восстановительные – глеевые												
	щелочные окислительные												
	щелочные восстановительные – глеевые												
	щелочные сульфатные												
	щелочные сульфидные (восстановительные)												
	испарительные												

Рис. 1.3. Основные типы геохимических барьеров в зональных ландшафтах [81].
 Ландшафты: $Э^a$ – элювиальные автономные, $ТЭ^2$ – транзювиальные гетерономные $С^2$ – супераккумулятивные гетерономные

Как и в наземных ландшафтах, в зависимости от сложности геохимической структуры аквальных ландшафтов и направленности миграции веществ целесообразно выделить две группы геохимических барьеров.

Радиальные барьеры формируются в элементарных аквальных ландшафтах, геохимическая контрастность которых связана с неоднородностью окислительно-восстановительных, кислотно-основных, литологических и других особенностей вертикального профиля ландшафта. Они образуются главным образом на контакте вода ил и в верхней нелигифицированной части донного осадка, по многим параметрам представляющей собой подводную почву.

Латеральные барьеры формируются в каскадных аквальных ландшафтах при продольной миграции растворенных и взвешенных веществ в водоемах и водотоках. Их локализация определяется скоростью водного потока, соотношением водного и твердого стока, минерализацией вод, формами миграции элементов, количеством растворенных органических веществ, подводным рельефом, литологическим строением донных осадков и другими факторами

В каскадных ландшафтно-геохимических системах, в зависимости от порядка водосборных бассейнов, М. А. Глазовская [81] выделяет мега-, макро-, мезо и микроарены. Эти понятия можно использовать для систематики геохимических барьеров в конечных звеньях миграции — аквальных ландшафтах арен разного уровня.

Микробарьеры формируются в аквальных ландшафтах водосборов первого-третьего порядков, т. е. в малых реках. Для них характерны все виды геохимических барьеров, но в незагрязненных и малозагрязненных равнинных реках со слабым проявлением процессов накопления органического вещества и сульфидогенеза в осадках основную роль в дифференциации химических элементов играют сорбционно-седиментационные барьеры. Они формируются на контакте донных отложений различного гранулометрического состава и в обобщенном виде характеризуются различиями в геохимии глинистых и песчаных осадков. Как правило, в глинах и суглинках (барьер), по сравнению с песками, химических элементов накапливается в 2–5 раз больше (рис. 1.4). Подобная литогеохимическая дифференциация аллювия деталь но изучена В. А. Кузнецовым [169] в Белоруссии где для осад

ков р. Припяти в ряду песок – суглинок – глина происходит накопление элементов со следующими соотношениями: Ni-1:7:5; Cr-1:3,5:6; Cu-1:9 2:5 7 и т. д.

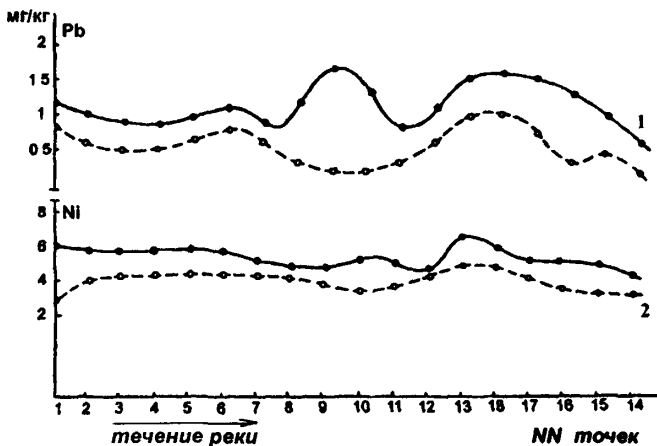


Рис 1 4. Свинец и никель в илах р. Усы (Среднее Поволжье) [241]:
1 – суглинок; 2 – песок

Латеральные мезобарьеры формируются в малых и средних реках в миграционных системах – подводных катенах типа перекач плес, а также в излучинах рек, дельтовых разветвлениях, в старичных фациях и т. д. Средние реки, например, Русской равнины, как правило, подвержены антропогенному воздействию. Поэтому в донных осадках от истока к устью или ниже водохранилищ возрастает количество и степень контрастности геохимических барьеров. Кроме сорбционно-седиментационных появляются глеевые, сульфидные и другие виды барьеров, часто совмещенных в пространстве (рис. 1.5).

Макробарьеры формируются в крупных реках и водохранилищах, где происходит седиментация и перемещение больших масс донных осадков. Выделяются две основные морфологические разновидности таких барьеров: устьевые (или в зонах слияния) и приплотинные [240].

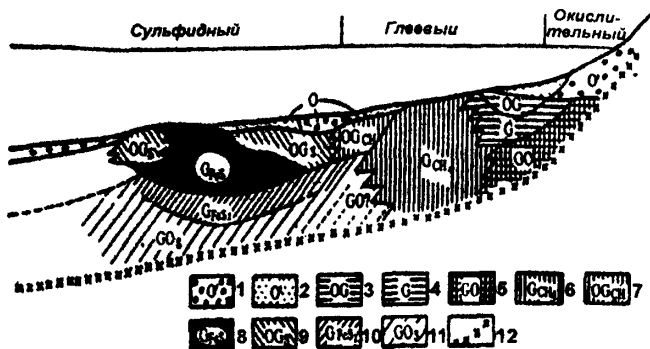


Рис. 1.5. Геохимические классы подводных почв в пресноводных водоемах с нейтральной реакцией среды [241].

Геохимические горизонты: 1 – окисленный постоянно; 2 – окисленный периодически; 3 – переходный глеевый; 4 – глеевый; 5 – подстилающий глеевый; 6 – насыщенный углеводородами (газированный ил), глеевый; 7 – насыщенный углеводородами переходный; 8 – гидротроилитовый; 9 – переходный сульфидный; 10 – пиритовый; 11 – переходный от пиритового к литифицированным отложениям; 12 – между илами и литифицированными породами (по В. В. Батояну)

Геохимические барьеры в зонах слияния рек (устьевые аномалии) образуются при уменьшении гидродинамической силы потока при его впадении в магистральную реку или водохранилище, сопровождающейся изменениями гидрохимического состава вод. Такие барьерные аномальные зоны установлены, например, для участков впадения в Волгу рек Камы, Большого Черемшана и др (рис. 1.6).

Приплотинные барьерные аномалии – это накопление донных отложений как правило загрязненных, перед плотинами. Эта разновидность барьеров особенно характерна для волжского каскада и приурочена к приплотинным плесам – своеобразным “отстойникам” взвешенных и влекомых наносов, поступающих из верхних звеньев каскада. Перед плотинами образовались мощные толщи тонкодисперсных техногенных илов, содержащих значительные запасы тяжелых металлов и других поллютантов. Ниже плотин донные осадки рек, как правило, менее загрязнены.

Мегабарьеры – это разнообразные совмещенные сорбционные, глеевые, сульфидные, биогеохимические и другие барьеры в дельтах крупных рек и на границе “река – море”. На зарегулированных реках (Волга, Днепр и др.) значительная часть мигрирующих веществ остается в водохра-

Рис. 1.6. Зоны аномального содержания тяжелых металлов в донных илах Куйбышевского водохранилища (в показателях Z_c): А – природно-техногенная; Б – приплотинная (по В. В. Батояну)

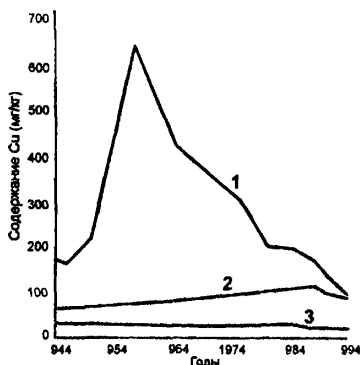
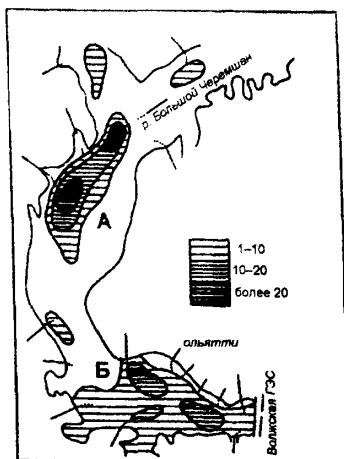


Рис. 1.7. Уровни загрязнения медью илов дельт Рейна (1), Дуная (2) и Волги (3) (по Г. Винкельсу, Н. С. Касимову и др.) [241]

нилищах и приплотинных плесах. Поэтому, как показали наши исследования в дельте Волги степень накопления тяжелых металлов в осадках относительно невелика и во много раз меньше, чем в осадках незарегулированных рек промышленных районов, например, Рейна (рис. 1.7).

В аванделтах и на морском крае дельт, в зонах смешения речных и морских вод формируются геохимические барьерные зоны типа “река – море”, хорошо изученные и систематизированные Е. М. Емельяновым

[112]. Как правило, образуются несколько барьерных зон каждая из которых соответствует изменению гидродинамических лито-геохимических и гидрохимических факторов аквального ландшафта. Так, в дельте Волги в месте впадения Старой Волги в Каспий установлены две зоны в которых на сорбционных и сульфидно-глеевых барьерах накапливаются кадмий и другие тяжелые металлы.

В зонах смешения речных гидрокарбонатно-кальциевых и морских хлоридно-сульфатно-натриевых вод определенное значение для миграции и концентрации элементов могут иметь участки резкого возрастания щелочности (содовости) вод, например установленные М. Ю. Лычагиным в морской части дельты Волги

1.1.5 Геохимические барьеры в техногенных ландшафтах

По А. И. Перельману, техногенный геохимический барьер – это участок, где происходит резкое уменьшение интенсивности техногенной миграции и как следствие, концентрирование элементов и соединений. Для техногенных ландшафтов характерны в основном те же классы и виды геохимических барьеров, что и для природных ландшафтов. Однако изученность техногенных барьеров значительно ниже, чем их природных аналогов.

В отличие от фоновых природных ландшафтов, здесь выше степень концентрации и разнообразнее состав накапливающихся элементов, в первую очередь, за счет веществ антропогенного происхождения. Поэтому проблема выявления геохимических барьеров для искусственных соединений (пестицидов, радионуклидов, синтетических органических веществ) весьма важна. Виды техногенных геохимических барьеров в горнопромышленных, городских и других техногенных ландшафтах детально рассмотрены в [370], остановимся лишь на специфических проявлениях техногенных ГХБ, не свойственных природным ландшафтам.

Аэротехногенные геохимические барьеры в почвенном покрове. Одно из основных отличий геохимии техногенных ландшафтов от геохимии природных ландшафтов – это значительно большее поступление на земную поверхность веществ из атмосферы. Почвенный покров Земли выступает в качестве своеобразного

аэротехногенного барьера или экрана, на котором осаждается основная масса поллютантов аэрогенного происхождения. Мощность и контрастность этого барьера, а также дальнейшая судьба загрязняющих веществ зависят как от свойств поллютантов, так и от физико-химических и механических свойств почв. Например кислые окислительные малогумусные легкие почвы представляют собой слабоконтрастный аэротехногенный барьер, достаточно проницаемую среду для миграции многих загрязнителей. Нейтральные и щелочные восстановительные или окислительные многогумусные тяжелые почвы – это система щелочных, глеевых, сорбционных и биогеохимических барьеров, на которых вещества, поступившие из атмосферы, более полно закрепляются и менее активно участвуют в дальнейшей миграции.

Как показала М. А. Глазовская [84], эти свойства и режимы почв определяют процессы трансформации, выноса и накопления тяжелых металлов и других техногенных элементов и могут служить критериями потенциальной устойчивости почв к техногенным воздействиям. Наличие емких геохимических барьеров в верхних горизонтах почв увеличивает их геохимическую устойчивость, способствуя переходу элементов в менее доступные для организмов формы и препятствует поступлению загрязняющих веществ в грунтовые, поверхностные воды и подчиненные ландшафты. Сочетания геохимических барьеров в почвах и ландшафтных катенах подчиняются зональной дифференциации, четко приурочены к разностям почвенного и ландшафтного покровов и довольно просто картографируемы.

Техногенные карбонатные барьеры. Во многих городах под влиянием поступления в атмосферу большого количества карбонатной пыли от предприятий по производству строительных материалов, теплоэнергетики, производства аммиака и от некоторых других источников происходит подщелачивание снеговых вод и лесных или лесостепных почв на 1,5–2,5 единицы pH [65 99, 240].

В кислых и нейтральных почвах лесных и лесостепных ландшафтов длительное поступление значительного количества карбонатной пыли ведет к техногенной трансформации классов водной миграции. Кислый, кислый глеевый, нейтральный и нейтральный глеевый классы трансформируются в кальциевый и кальциевый

глеевые классы водной миграции. При этом формируются особые природно-техногенные почвы, сочетающие в своих морфологических и физико-химических свойствах реликтовые признаки естественных дерново-подзолистых и серых лесных почв (элювиально-иллювиальная дифференциация профиля, кислая и слабокислая реакция средних и нижних горизонтов) и эпигенетические техногенные признаки (нейтральная, слабощелочная и даже щелочная реакция дерновых и гумусовых горизонтов, насыщенность поглощающего комплекса и др.). В результате верхние горизонты городских почв представляют собой площадный карбонатный (щелочной) геохимический барьер, на котором в виде труднорастворимых карбонатов осаждаются многие металлы более подвижные в кислой среде (Zn, Pb, Cu, Co, Ni, Cd и др.). Такие техногенные карбонатные барьеры установлены в Москве, Тольятти, Новгороде, Апатитах, Череповце, Иноврацлаве в Польше и во многих других городах [65, 99, 370].

В лесных почвах формирование приповерхностного карбонатного барьера затушевывает исходную типовую элювиально-иллювиальную геохимическую дифференциацию профиля. В черноземах, каштановых и других почвах засушливых областей карбонатный барьер менее выражен.

В почвах городов и вблизи других источников подщелачивания с формированием карбонатного геохимического барьера связаны три практически противоположных экологических последствия. Первое – осаднение катионогенных металлов на барьере не способствует их миграции в нижние горизонты почв, а при промывном режиме почв – и в грунтовые воды, препятствуя их загрязнению. Второе – осаднение металлов на барьере в виде труднорастворимых соединений затрудняет их поступление из почв в растения, оставляя для последних практически только один – аэрогенный путь загрязнения. Третье – закрепление загрязнения поверхностных горизонтов почв облегчает поступление поллютантов с пылью в организм человека, особенно для детей. Степень экологического риска этих следствий техногенной карбонатизации почв в городах еще не оценивалась.

Роль геохимических барьеров в формировании техногенных аномалий органических загрязнителей. Основные результаты использования учения о геохимических барьерах получены для

рудогенных и техногенных элементов, в первую очередь тяжелых металлов. Менее изучены закономерности концентрации органических соединений и искусственных, также в основном органических веществ, громадное количество которых человечество включило в биосферные циклы миграции. Однако примечательно, что концентрация многих органических поллютантов, в том числе искусственных, также во многих случаях происходит на геохимических барьерах. Рассмотрим два примера.

1. Нефть, нефтепродукты и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Органические загрязнители играют все более заметную роль в загрязнении окружающей среды, особенно в районах добычи, переработки и транспортировки нефти. Исследования М. А. Глазовской, А. Н. Геннадиева, Ю. И. Пиковского Н. П. Солнцевой показали что поведение нефтепродуктов в окружающей среде во многом определяются ландшафтно-геохимическими условиями. Поэтому весьма актуально определить влияние природных факторов, в том числе вероятность возникновения геохимических барьеров, на миграцию и концентрацию углеводородов.

Среди природных геохимических барьеров, ограничивающих миграцию нефтяных углеводородов, наиболее важное значение имеют сорбционные, термодинамические (криогенные) и окислительно-восстановительные барьеры [247, 290].

Сорбционные барьеры. Среди них наиболее распространены органо-сорбционные барьеры в органогенных (О и А_о) и гумусовых (А) горизонтах почв, что определяет преимущественно приповерхностную аккумуляцию углеводородов в местах техногенных разливов нефти. Важное значение для концентрации углеводородов имеют и минерально-сорбционные барьеры, формирующиеся на контакте гранулометрически легких и более тяжелых субстратов в профиле почв или подстилающих пород.

Термодинамические криогенные или мерзлотные барьеры связаны со слабой подвижностью нефти при низкой температуре и отсутствием в мерзлых толщах каналов для радиальной и латеральной миграции. Как правило, они приурочены к средним горизонтам почв.

Глеевые и лево-сероводородные барьеры формируются в заболоченных почвах, где при застое вод уменьшается интенсив-

ность микробиологического разложения и окисления битуминозных веществ и, как следствие, их концентрация [269].

Для углеводородов установлены как радиальные (в вертикальном профиле почв), так и латеральные (между элементарными ландшафтами) геохимические барьеры.

Все перечисленные геохимические барьеры особенно характерны для аккумулятивных равнин и низменностей Западной Сибири и севера европейской части России, – в основных районах добычи нефти.

2 При падении первых и вторых ступеней космических ракет запускаемых с космодромов Байконур, Плесецк и Капустин Яр, происходит загрязнение природной среды высокотоксичным жидким ракетным топливом. Главным токсикантом ракетного топлива (первый класс опасности) является несимметричный диметилгидразин (НДМГ), производное гидразина – восстановителя, при окислении которого выделяется много тепловой энергии. На полигонах ликвидации ракет при падении на землю остатков ракет в результате рассеяния и разливов топлива формируются обширные контрастные аномалии НДМГ в почвах растений грунтовых и поверхностных водах

Ландшафтно-геохимические исследования в районах падения ракет, начатые в 1991 г. (Н. С. Касимов, А. П. Ворожейкин, Ю. В. Проскуряков, Т. В. Королева) показали, что поведение НДМГ в ландшафтах зависит от ландшафтной обстановки – сочетаний окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий, сорбционной и фильтрационной способности почв. Легко мигрируя в окислительных щелочных условиях, НДМГ может осаждаться на восстановительных (сероводородных и глеевых), кислых и сорбционных геохимических барьерах [139]. Исключительно важное значение для накопления НДМГ имеет фитогеохимический барьер – преимущественное накопление НДМГ в растениях по сравнению с почвами (рис. 1.8), что, наряду с аэралью поставкой, ведет к последующей его аккумуляции на совмещенном сорбционно-биогеохимическом барьере в гумусовых горизонтах почв.

В степных и полупустынных ландшафтах, например, в районах падений ракет, запускаемых с космодрома Байконур, аномалии НДМГ формируются в основном в почвах подчиненных ландшафтов речных долин и котловин (солончаках, гидроморфных солон

цах, луговых почвах), где резко меняется радиальная и латеральная ландшафтно-геохимическая структура и создаются благоприятные условия для формирования геохимических барьеров.

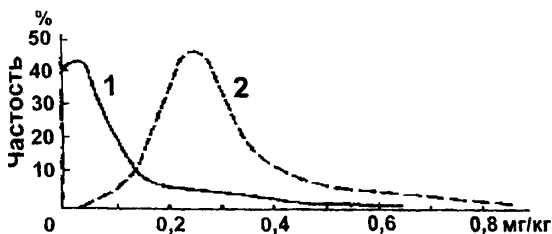


Рис 1.8 Распределение НДМГ в почвах (1) и растениях (2)

В северо-таежных и тундровых ландшафтах, в районах падения отделяемых ступеней ракет, запускаемых с космодрома Плесецк, широкое развитие заболоченных почв и связанных с ними восстановительных барьеров ведет к расширению ареала загрязнения почв и ландшафтов компонентами ракетного топлива.

1.1.6 Изменения природной среды и формирование геохимических барьеров

Геохимические барьеры в зоне гипергенеза формировались в течение всего геологического времени. Как известно, выделяют сингенетические барьеры, формирующиеся относительно одновременно с вмещающими отложениями, и эпигенетические, образующиеся в последующие стадии существования пород или почв [217]. Эти барьеры могут иметь как древний, так и современный возраст. По-видимому, в ландшафтах в зависимости от характерного времени формирования барьера целесообразно различать две разновидности геохимических барьеров.

Древние барьеры сформировались в зоне гипергенеза или ландшафтах былых геологических эпох, соответствуют масштабу геологического времени и, как правило, не “работают” в настоящее время, являясь реликтовыми образованиями.

Возраст формирования *ландшафтных* (“современных”) барьеров сопоставим с возрастом самого ландшафта и охватывает весь

интервал его существования. По времени формирования самого стабильного компонента ландшафта — почвы можно считать, что часть ландшафтных барьеров формируется в масштабе педологического времени, — от первых тысяч лет до десятков и сотен лет. Это многочисленные почвенно-геохимические барьеры; некоторые из них по отношению к современным миграционным процессам являются в известной мере реликтовыми (иллювиальные горизонты солонцовых, подзолистых и других почв), другие продолжают формироваться и “работают” в настоящее время (те же иллювиальные горизонты почв, органогенные горизонты как биогеохимические и органо-сорбционные барьеры и т. д.).

Особый интерес с точки зрения понимания современных ландшафтно-геохимических процессов представляют новообразованные геохимические барьеры, формирование которых связано как с естественными глобальными и региональными изменениями природной среды, которые фиксируются в последние десятилетия (глобальное потепление, колебания уровня океана и др.), так и с антропогенно-инициированными процессами подкисления, подщелачивания, затопления, эрозии и др. Можно считать, что, будучи тесно связанными с биотическими процессами, они формируются в висталогическом времени, т. е. в масштабе жизненных явлений охватывающих сезоны, годы и первые десятки лет.

Выявление и изучение таких новообразованных барьеров позволяет оценивать, хотя бы приблизительно, скорость современных ландшафтно-геохимических процессов. К антропогенной (техногенной) модификации таких барьеров относятся, например, описанные выше щелочные карбонатные почвенные барьеры во многих городах и вблизи тепловых станций.

Хорошим примером природной модификации новообразованных барьеров служат барьеры, обусловленные процессами, протекающими на датированных террасированных поверхностях побережья Каспийского моря. Как известно, после регрессивной фазы, продолжавшейся до 1977 г., уровень Каспия стал быстро подниматься, что привело к затоплению и подтоплению аккумулятивных прибрежных равнин. В прибрежных ландшафтах сначала падение уровня моря, а затем его поднятие позволяют фиксировать с точностью примерно до 8–10 лет скорости протекающих геохимических процессов и, соответственно, время формирования тех или

инных геохимических барьеров (сероводородных, глеевых, испарительных, биогеохимических, органо-сорбционных) и степень контрастности, осаждения на них химических элементов [138]

1 2 РОЛЬ СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ В МИГРАЦИИ – АККУМУЛЯЦИИ ВЕЩЕСТВА И УСТОЙЧИВОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ

Непрерывное увеличение интенсивности техногенных (ТГ) на грузов на природную среду определило актуальность разработки теории устойчивости биосферы. В настоящее время признана ключевая роль геохимических барьеров в функционировании природных систем и в сохранении их устойчивости в зоне техногенеза. В работах [214, 217, 219, 240] раскрывается значение геохимических барьеров (ГХБ) в процессах миграции-концентрации элементов при осадочном и гидротермальном рудообразовании, аутигенном накоплении металлов в угольных залежах, почвенных горизонтах и других случаях.

Были выявлены общие закономерности осаждения химических элементов на геохимических барьерах в зависимости от свойств природных тел, выполняющих барьерные функции (их сорбционной емкости, pH, Eh), и от состава поступающих к ГХБ потоков. На сочетании этих двух факторов А. И. Перельманом [213, 219] построена теоретическая классификация возможных вариантов концентраций химических элементов, позволившая выделить в природной среде около 100 типов ГХБ.

В развитие этих идей М. А. Глазовской [81, 85] и другими исследователями было показано, что важнейшая роль в сохранении устойчивости состояния и возможности естественного развития биосферы принадлежит почвам – центральному звену природных комплексов, являющихся ареной взаимосвязей и взаимодействия между атмосферой, гидросферой и литосферой и обеспечивающих воспроизводство продукции на суше. Одновременно, почвы – это основная среда, где разворачиваются процессы техногенеза. При этом почвенные тела характеризуются чрезвычайным разнообразием и сложностью геохимических барьеров (рис. 1.9) в значи

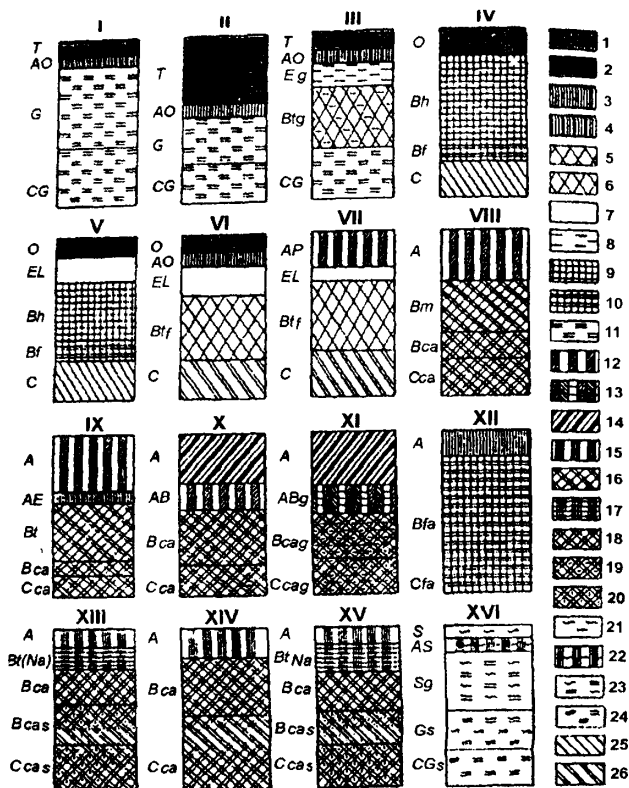


Рис. 1.9. Типы сочетаний геохимических барьеров в почвах [81]. Почвы: I – тундрово-глеевые; II – торфяно-болотные; III – глеево-подзолистые; IV – подбуры; V – подзолы железисто-гумусовые; VI – подзолистые и дерново-подзолистые; VII – подзолистые и дерново-подзолистые пахотные известкованные; VIII – дерново-карбонатные; IX – серые лесные и черноземы оподзоленные; X – черноземы, каштановые; XI – лугово-черноземные; XII – красноземы; XIII – бурые пустынно-степные, серо-бурые; XIV – сероземы; XV – солонцы; XVI – солончаки. Почвенно-геохимические барьеры. Биогеохимический кислый: 1 – высокеемкий окислитель-

тельной степени определяющих специфику геохимических обстановок, характерных для зоны гипергенеза [81].

Количество барьеров в почвенном профиле практически соответствует количеству генетических горизонтов: почвенные ГХБ – результат развития почв во времени. О барьерных функциях почвенных горизонтов свидетельствует дифференцированное накопление в них ряда микроэлементов (рис. 1.10), что имеет место даже в условиях нормального геохимического фона [281, 240, 291].

Закономерности миграции или осаждения веществ из природных или ТГ потоков меняются в процессе их внутрипочвенного перемещения от горизонта к горизонту в соответствии с особенно

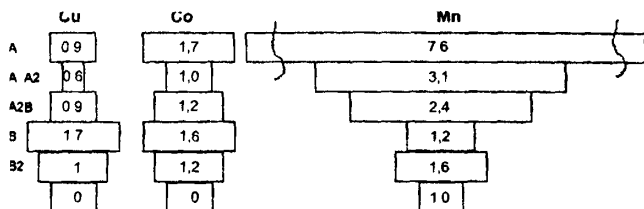


Рис. 1.10. Коэффициенты радиальной дифференциации элементов в серой лесной почве [81]

нын; 2 – высокочемкий восстановительный; 3 – умеренноемкий окислительный; 4 – умеренноемкий восстановительный. Сорбционно-седиментационный кислый: 5 – умеренно- и высокочемкий окислительный; 6 – умеренно- и высокочемкий восстановительный; 7 – малочемкий окислительный; 8 – малочемкий восстановительный; 9 – альфегумусовый; 10 – ферритный и ферралитный; 11 – умеренно- и высокочемкий резко восстановительный. Биогеохимический нейтральный и слабощелочной: 12 – умеренноемкий окислительный; 13 – умеренноемкий восстановительный; 14 – высокочемкий окислительный; 15 – малочемкий резкоокислительный. Сорбционно-седиментационный окислительный: 16 – нейтральный и слабощелочной; 17 – высокочелочной солонцовый. Карбонатный: 18 – окислительный; 19 – восстановительный; 20 – окислительный гипсовый. Солевой: 21 – интенсивно испарительный окислительный; 22 – испарительный окислительный. Сульфидный: 23 – окислительно-восстановительный; 24 – восстановительный. Сорбционные и седиментационные слабокислые и нейтральные барьеры в почвообразующих породах: 25 – малочемкие; 26 – умеренно- и высокочемкие

стями почвенно-геохимических обстановок, вещественной и пространственной организацией ГХБ, оказывающихся на пути миграции потока. Именно природные барьеры играют определяющую роль в изменении или сохранении свойств природных систем. При этом интенсивность “работы” барьеров – количественные характеристики осаждения вещества – определяется их структурно-функциональной организацией.

Структурно-функциональная организация геохимических барьеров – важнейший показатель устойчивости почв и ландшафтов. Одновременно ГХБ являются главными факторами, обеспечивающими в природных системах и современные закономерности миграции – аккумуляции веществ, и избирательность их сепарации из мигрирующих растворов

Существует несколько иерархических уровней функциональной организации ГХБ.

Мегауровень ландшафтный или топокатенный, представленный системой границ между разными типами почв, и определяющий естественную латеральную дифференциацию территории (рис. 1.11) а в зоне техногенеза и латеральное разделение техногенных компонентов на геохимических барьерах. При этом в зоне техногенеза осаждение вещества из мигрирующих потоков может происходить также и в пределах одного типа ландшафтов, но при ТГ обусловленной смене геохимических обстановок на его территории (рис. 1.12)

Возникновение в природе латеральных ГХБ обусловлено геохимической контрастностью смежных (сопряженных) природных объектов, а в условиях зоны техногенеза – также и контрастностью свойств объектов, выполняющих барьерные функции, с одной стороны, и свойств поступающих к ним ТГ потоков – с другой. Таким образом природные латеральные ГХБ обеспечивают катенарную сепарацию мигрирующих веществ и ТГ компонентов в том числе. Барьерными функциями могут обладать не только границы твердофазных субстратов, но и зоны смешения разных по составу потоков (в частности, места выпуска в природные воды ТГ стоков).

“Работа” латеральных ГХБ может приводить к формированию интенсивных вторичных аккумуляций ТГ веществ (или их метаболитов), “оторванных” – территориально удаленных от источника загрязнения и разделенных слабо загрязненными, или даже относительно чистыми, участками (рис. 1.13).

Элементы	Содержание элементов в ортоэлювии в $10^{-3}\%$	Элементарные ландшафты		
		Ортоэлювиальный таежный	Неоэлювиальный мелколиственно-лесной	Супераккумулятивный пойменно-уремный
Ba	19 25	1,0		
S	2 3	1,0		
Mn	45	1,0		1,0
Zn	4 75	1,0	0,94	1,0
Cu	5 87	1,0	0,97	1,0
C	8 1	1,0		
N	2 97	1,0		
Mo	0 14	1,0	1,10	
Co	0 87	1,0		
V	5 94	1,0	1,0	

Рис. 1.11. Геохимическая диаграмма таежных ландшафтов Урала на гранодиоритах (Глазовская, 2002). Цифры – коэффициенты латеральной дифференциации

Интенсивные аккумуляции продуктов техногенеза на ГХБ возникают также и при длительном сбросе очень слабо загрязненных стоков (с невысокими содержаниями ТГ компонентов).

Макроуровень – почвенный или горизонтный, представлен системой почвенных горизонтов, специфичных для каждого типа почв, и определяющий вертикальную (радиальную) геохимическую дифференциацию и контрастность отдельных ярусов ландшафтов и, соответственно, закономерности распределения природных и техногенных веществ в профиле почв. Характерные сочетания почвенных – горизонтных ГХБ (биогеохимических, сорбционных, щелочно-кислотных, окислительно-восстановительных, фито- и др.) обусловлены типовыми свойствами почв. Может наблюдаться чрезвычайно контрастная радиальная “перемежаемость” ГХБ. Одним из наиболее ярких примеров такой природной слоистости горизонтных ГХБ является профиль шорных солончаков, где сероводородная окис

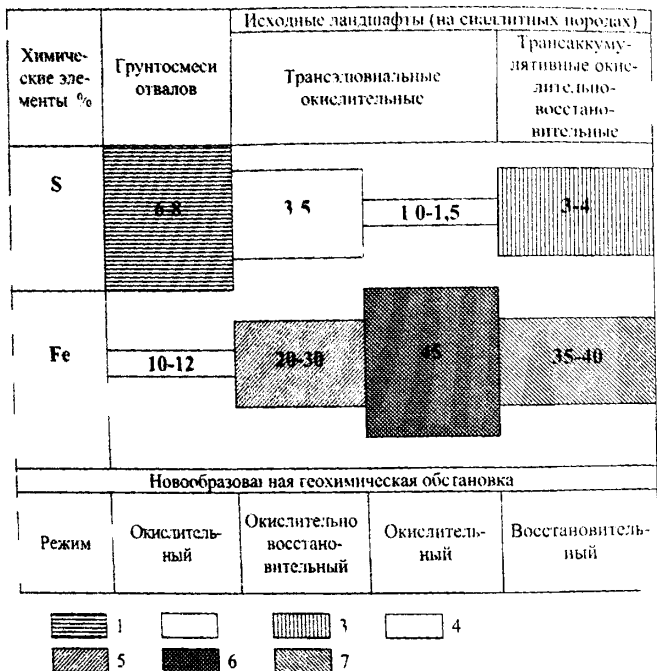


Рис. 1.12. Латеральное "разделение" железа и серы в процессе миграции в почвах, загрязненных сернокислыми стоками от отвалов пиритизированных пород (Пермское Предуралье, дерново-подзолистые почвы).

Преобладающие формы элементов в субстратах. Сера: 1 – сульфидная; 2 – сульфатная; 3 – свободная, сульфидная, сероводородная. Железо: 4 – сульфидное (аутигенные сульфиды); 5 – гидроксидное и сульфатное; 6 – оксидное; 7 – сульфидное (вторичные сульфиды)

лительная, глеевая обстановки сменяют друг друга на расстоянии нескольких сантиметров.

С радиальными ГХБ связаны формы миграционно-аккумулятивных процессов в системе: почва – вода – растение. Радиальные барьеры являются также: а) факторами накопления-осаждения продуктов техногенеза из потока в почвы; б) основной формой за

щиты почвенно-грунтовых вод от загрязнения.

Мезоуровень – собственно агрегатный, представленный системой педов – структурных отделностей, являющихся элементами строения генетических горизонтов. Специфика упаковки педов в горизонтах определяет плотность субстратов и характер их порово-капиллярной проницаемости, имеющих решающее значение в особенностях функционирования внутрипочвенных миграционных процессов.

Микроуровень – микроагрегатный, представленный системой микроагрегатов, являющихся элементами строения педов, и *наноуровень* – ультрамикроагрегатный, включающий также и неагрегированные почвенные частицы – первичные и глинистые минералы и другие компоненты, составляющие вещественную основу микроагрегатов и определяющие площадь поверхности твердой фазы.

Структурно-функциональная организация ГХБ на агрегатном (педном) и микро- наноагрегатном уровнях также в значительной степени обусловлены типовыми генетическими свойствами почв.

Интенсивность проявления барьерных функции у тех или иных почвенных горизонтов – реальная (эффективная) емкость природных ГХБ, определяется главным образом их морфоструктурной организацией на агрегатном, микро- и наноагрегатном уровнях, отвечающих как за интенсивность внутрипочвенных миграционных процессов доставки веществ, так и за физические и физико-химические механизмы их удержания.

Некоторые особенности осаждения – проницаемости тех или иных ТГ компонентов на внутрипочвенных ГХБ отображены на

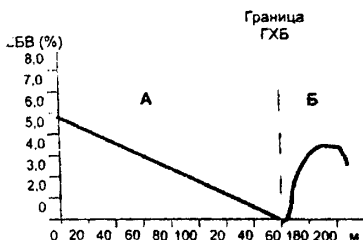


Рис.1.13. Накопление битуминозных веществ (сумма гексановых и хлороформных фракций) на ландшафтно-геохимическом барьере (через полгода после аварийного сброса нефти)
Природные комплексы: А – пахотные угодья; Б – суходольно-сенокосные луга

рис. 1.14: роль структурных отдельностей как элементарных внутрипочвенных сорбционно-механических барьеров, задерживающих угольную пыль на поверхности педов и в порово-трещинном пространстве показана на рис. 1.14а; формы внутрипочвенного осаждения железа из техногенных потоков – на рис. 1.14б; совместная роль мезо- и микроагрегатной организации ГХБ в распределении угольной пыли и гипса при их комплексном осаждении из техногенных потоков – рис. 1.14 в.

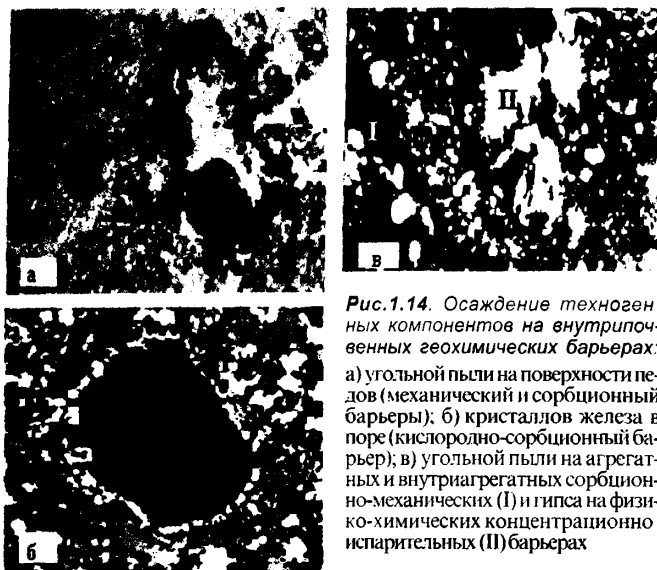


Рис.1.14. Осаждение техногенных компонентов на внутрипочвенных геохимических барьерах:

а) угольной пыли на поверхности педов (механический и сорбционный барьеры); б) кристаллов железа в поре (кислородно-сорбционный барьер); в) угольной пыли на агрегатных и внутриагрегатных сорбционно-механических (I) и гипса на физико-химических концентрационно-испарительных (II) барьерах

Преобразование ГХБ в зоне техногенеза. В процессе хозяйственной деятельности в окружающую среду поступает огромное количество веществ, которые включаются в природные миграционные потоки в форме растворов, газов, суспензий, тонких и грубых взвесей. В результате в природных системах нарушается вся совокупность устойчивых первичных миграционных связей. В зоне техногенеза может происходить разрушение (полное или частичное) природных ГХБ (как радиальных, так и латеральных) или их

перестройка. Формируются также и собственно техногенные геохимические барьеры (ТГХБ).

Выделяются две принципиально разные группы ТГХБ. Первая группа – это специальная “техника фильтров” [266]; вторая – целенаправленно “сконструированные” и (или) вторично преобразованные в процессе техногенеза геохимические обстановки (новообразованные ТГХБ).

Во второй группе ТГХБ следует различать:

“Встроенные” ТГХБ, возникающие из-за введения (целенаправленно или как вторичное следствие) в природную среду веществ резко меняющих геохимию природных процессов. Примером целенаправленно конструируемых ТГХБ могут быть карбонатные барьеры, создаваемые для перехвата токсичных стоков серноокислой меди, которой обрабатывают плантации виноградников (Перельман и др., 1984);

Вторичные (попутные) ТГХБ возникают из-за ТГ обусловленных изменений хода природных процессов; примером их могут быть окислительные барьеры, появляющиеся при осушении переувлажненных территорий, или восстановительные барьеры, возникающие при подтоплении почв из-за создания водохранилищ.

По химизму новообразованные ТГХБ могут быть аналогичны природным: карбонатные, сероводородные, щелочно-кислотные и др.

Трансформация свойств почв в процессе техногенеза способствует не только разрушению и перестройке системы природных ГХБ, но и созданию принципиально новых барьеров, что приводит к преобразованию буферных свойств почв и ландшафтов в целом.

Емкость – проницаемость ГХБ. Роль барьеров (как природных, так и техногенных) в сохранении устойчивости природной среды определяется прежде всего:

- возможностью удержания тех или иных компонентов, поступающих к барьеру, – их *емкостью* (сколько может быть удержано на барьере тех или иных веществ из подходящих к нему потоков);
- *избирательной проницаемостью* барьера – способностью сепарировать (пропускать “через себя”) мигрирующие компоненты;
- *длительностью удержания* техногенных веществ – устойчивостью самого барьера.

Несмотря на чрезвычайную важность феномена емкости проницаемости ГХБ, каких-либо количественных критериев, позволяющих на строгой основе оценить сколько и каких веществ (элементов) может быть удержано в той или иной природной обстановке (осаждено на ГХБ), не выработано. Априори считается, что геохимические барьеры могут обладать как высокой, так и низкой емкостью. К высокоемким ГХБ для многих металлов относят, в частности, субстраты с глеевой сероводородной средой, к ГХБ с низкой емкостью – иллювиальные горизонты почв легкого механического состава [81].

Разделение ГХБ по степени емкости осуществляется практически на интуитивном уровне. Фактически критериями емкости ГХБ служат:

- теоретические данные об активности перевода мигрирующих компонентов из одного состояния в другое,
- теоретически возможная сорбционная емкость субстратов (в зависимости от их механического состава).

Подобные оценки по сути являются характеристиками лишь *потенциальной* емкости ГХБ. Используя общие показатели возможной геохимической совместимости – несовместимости свойств принимающих поток природных объектов, обладающих барьерными функциями, и свойств поступающих к ним потоков, определяются разрешенные и (или) запрещенные ассоциации элементов. При этом, как показывает опыт, для разных компонентов миграционных потоков один и тот же барьер может обладать высокой потенциальной емкостью, но одновременно эти же барьеры будут проницаемы для других компонентов того же потока, что определяет эффект пространственной дифференциации как природных, так и ТГ веществ. Ярким примером пространственного фракционирования ТГ компонентов, поступающих в ландшафты южной тайги с сернокислыми стоками от пиритизированных отвалов, является разделение железа и серы (см. рис. 1.12). В подобных случаях, в процессе миграции сульфатов железа – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4 , являющихся промежуточными продуктами окисления аутигенных сульфидов, в почвах зоны аэрации (окислительная среда) на емких для Fe^{3+} окислительных барьерах происходит осаждение этого элемента как на поверхности почв (собственно кислородный барьер), так и внутри почв на кислородно-сорбционных барьерах, приуроченных к по

верхностям агрегатов к порам, трещинам и другим структурным элементам ГХБ. В то же время для иона SO_4^{2-} данные барьеры хорошо проницаемы, вследствие чего сульфат-ион мигрирует значительно дальше и может быть вообще рассеян, если на пути миграции не будет глеевых обстановок – восстановительных ГХБ, способных удерживать серу. Из этого следует, что ГХБ – понятие в определенной степени относительное – емкие для одних веществ те же барьеры могут быть вполне проницаемы для других.

Реальная емкость ГХБ, качественные и количественные параметры, определяющие закономерности осаждения, обусловлены:

- суммарной площадью взаимодействия агрегатов с поступающими к ним потоками и, соответственно, интегральными значениями поглотительной способности (сорбционной, обменной химической и др.) всех почвенных агрегатов контактирующих с потоком;
- структурной организацией и формами капилляров, определяющих порово-капиллярную емкость ГХБ, т. е. суммарным объемом порового пространства, способного вмещать ТГ компоненты.

Именно эти характеристики имеют основополагающее значение в оценке возможной емкости ГХБ – определяют их способность к удержанию тех или иных мигрантов и “сохранности” от загрязнения природных объектов, находящихся “под защитой барьера”.

Предельная емкость ГХБ. Существующие в настоящее время подходы к анализу роли ГХБ в устойчивости природных комплексов не позволяют оценить количественные параметры “эффективности их работы”. Невозможность рассчитать интенсивность реальных защитных функций барьера связана с тем, что остается неизвестной их предельная “мощность”, т. е. сколько может быть удержано тех или иных компонентов на ГХБ, так как отсутствуют данные о количестве вещества, способного к ассимиляции в единице массы “принимающего субстрата”, и о ширине ГХБ – потенциальном объеме (мощности) толщи, в которой осуществляется осаждение вещества.

Согласно представлениям А. И. Перельмана [219] радиальная мощность ГХБ в почвах – их ширина, составляет миллиметры или сантиметры; геохимический барьер в зоне встречи речных и морских вод имеет латеральную мощность сотни и тысячи метров.

Однако, как показывают исследования, взаимодействие ГХБ поток (т. е. субстрат – раствор) осуществляется на поверхности агрегатов, микроагрегатов и даже не агрегированных частиц в определенной толще субстрата, доступной для мигрирующего раствора вследствие чего ширина почвенных ГХБ далеко не всегда ограничивается узкой полосой на контакте разных геохимических обстановок. Такие маломощные ГХБ возможны лишь при чрезвычайно высокой плотности принимающих субстратов, препятствующей радиальному движению растворов, или при резкой смене на очень коротких расстояниях геохимических обстановок на пути движения потока (как, например, в шоровых солончаках). Соответственно, предельная емкость ГХБ – сколько может быть удержано вещества из потока – определяется не только (а часто и не столько) соотношениями: физико-химические параметры, характеризующие барьер, геохимические свойства поступающих к нему с потоком компонентов, но в значительной степени и структурной организацией барьера определяющей его реально *“работающий объем”*.

Вследствие этого количественные характеристики барьерных функций субстратов определяются соотношениями между: а) показателями их структурной организации на мезо-, микро-, и наноровнях (т. е. эффективной пористостью субстратов, их сорбционной емкостью и другими параметрами, от которых зависит емкость принимающей толщи); б) мощностью (объемом) этой толщи. В свою очередь, возможность или затрудненность доступа вещества к активным центрам взаимодействия поток–ГХБ, т. е. интенсивность функционирования барьеров, зависит от “упаковки” слагающих их агрегатов, занятости (наличия воды, воздуха или других компонентов) или свободы путей миграции (рис. 1.15).

В реальных условиях проницаемость–емкость субстратов определяется силами “доставки – удержания” вещества (элемента): гравитационными капиллярными, диффузионными, сорбционными а также возможностью или затрудненностью сепарации вещества из состава потока – избирательными функциями ГХБ

Емкостные (т. е. собственно барьерные) функции субстрата обусловлены не только их плотностью и порозностью (табл. 1.7), но и соотношениями между диаметром и формой капилляра, с одной стороны, диаметром мигрирующих молекул – с другой (рис. 1.16, 1.17)

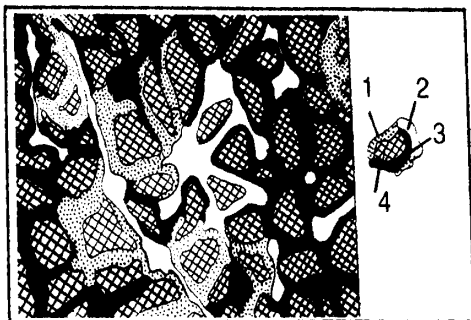


Рис. 1.15. Пример распределения нефти в почвенной массе в зависимости от упаковки агрегатов и занятости пор.

1 – вода; 2 – воздух; 3 – нефть; 4 – почвенная структурная отдельность

Совокупное действие всех этих, часто разнонаправленных по конечному эффекту, факторов и определяет реальную, а не потенциальную емкость барьера. Другими словами, эффективная (т. е. реальная) емкость ГХБ всегда так или иначе отличается от потенциальной, что определяет необходимость вводить соответствующие поправки в расчеты.

Таблица 1

Объемный вес и порозность почв разного механического состава [144]

Механический состав почв	Плотность, г/см ³	Порозность, %
Торфяные	0,1–0,8	80–60
Пылевато-суглинистые, пылевато-супесчаные, пчано-легкосуглинистые	1,2–1,6	60–40
Крупнозернистые супесчаные, песчаные	1,5–1,7	40–35
Тяжелосуглинистые, суглинистые, иловатые, оглеенные, солонцеватые	1,6–1,8	35–25
Глины очень плотные, глеевые	1,8–2,0	30–20

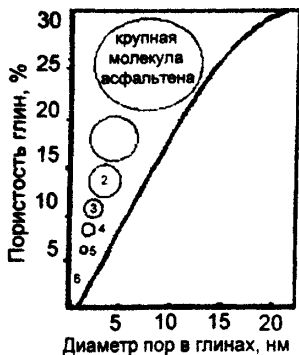


Рис. 1.16. Сравнительное соотношение эффективных диаметров молекул некоторых углеводородов, диаметра и пористости глин (Welte, 1972).

1 — сложные циклические структуры, 2 — н-парафины, 3 — циклогексан, 4 — бензол, 5 — метан, 6 — вода

и ТГ потоков и к расширению площади загрязненного почвенного пространства. Наиболее распространены такие барьеры в почвах северных ландшафтов (в частности, в районах добычи нефти), где в качестве “экранов” для нефти выступают не только минеральные субстраты — глеевые горизонты тяжелого механического состава, но и льдистая мерзлота, и почвенно-грунтовые воды (рис. 1.18).

Таким образом, по способности удерживать пропускать — сбрасывать потоки в природе существуют: а) барьеры-концентраторы, удерживающие определенные компоненты потока, но спокойно пропускающие другие по отношению к кото-

Диаметр молекул, переносимых в потоках, может иметь решающее значение в случае преобладания тонких пор, когда становится невозможной не только инфильтрация, но и диффузия отдельных молекул [120, 132]. Эффективная пористость одних и тех же субстратов неодинакова для истинных и коллоидных растворов (к которым, в частности, относится нефть и нефтепродукты), соответственно различается и эффективная емкость ГХБ.

В случае миграционной неспособности субстратов формируются ГХБ с нулевой (или близкой к нулю) эффективной емкостью — механические барьеры-экраны, препятствующие радиальной миграции растворов вглубь почвенных тел, что приводит к активизации процессов латерального сброса природных



Рис. 1.17. Варианты глубинного удержания молекул в порах (Purchas, 1984)

рым они выступают в роли “сита”; б) барьеры-экраны (практически ничего не накапливающие и ничего не пропускающие)

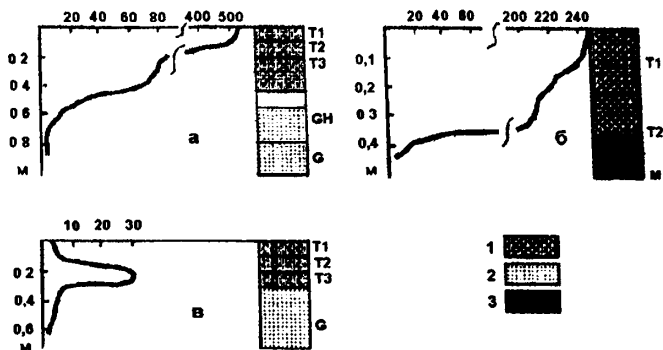


Рис. 1.18. Задержка радиальной миграции нефти сорбционными (а), мерзлотными (б) и глеевыми (в) ГХБ [399].

Типы ГХБ: 1 – сорбционный; 2 – глеевый; 3 – мерзлотный (криогенный)

Эффективная емкость ГХБ – величина непостоянная. Она меняется не только для разных групп мигрирующих веществ (как природных, так и техногенных), но и варьируют в зависимости от сезонных и погодных условий, меняющих физико-механические характеристики субстратов и заполненность их капиллярных систем водой (т. е. влажность субстратов), что трансформирует реальные емкостные параметры ГХБ (рис. 1.19), увеличивая или уменьшая их [399].

Разнообразие почв, составляющих структуру почвенного покрова, определяет и разнообразие пространственных (латеральных) сочетаний ГХБ и их неодинаковое положение в вертикальном профиле

В результате, емкостные характеристики почвенного покрова (и следовательно, устойчивость почв и ландшафтов) зависят от особенностей местной миграционной структуры территории, следствием чего является и специфика вторичной – посттехногенной дифференциации вещества. Эти связи позволяют с определенной вероятностью прогнозировать устойчивость природных систем к разным формам техногенеза.

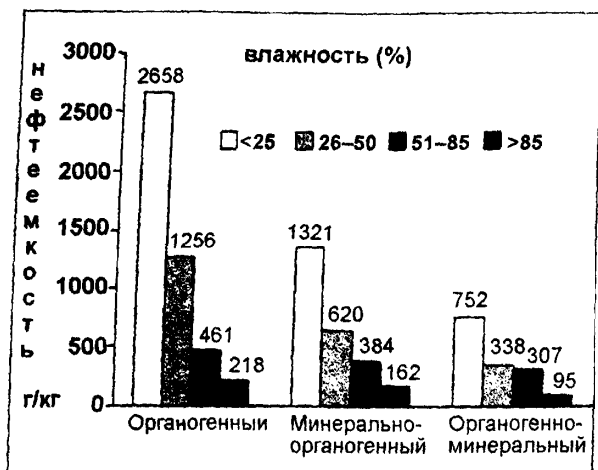


Рис. 1.19. Зависимость нефтеемкости почвы от уровня влажности на момент загрязнения (экспериментальные данные) для типов субстратов: органогенного, минерально-органогенного, органно минерального [399]

Устойчивость природных и техногенных геохимических барьеров. Вне зависимости от уровня организации и местоположения ГХБ в ландшафте (горизонтный или топокатенный) защитная роль барьеров определяется уровнями их предельной емкости. Конечность этого параметра определяет теоретическую вероятность “прорыва” барьера при большой суммарной мощности поступающего к нему потока. Исследования, выполнявшиеся в зоне техногенеза (в районах добычи и транспортирования нефти и в районах добычи сернистых углей) в разных биоклиматических условиях свидетельствуют, что абсолютных (полностью непроницаемых) ГХБ в природе не существует [290], природные регуляторы миграции-концентрации при превышении их предельной емкости не справляются с нагрузками. Происходит глубокая трансформация свойств субстратов, приводящая к изменению их морфоструктурной организации и, как следствие, к изменению характера функционирования ГХБ. В частности, многократные утечки нефти и (или)

нефтепродуктов приводят к преобразованию барьерных функций субстратов, которые могут: а) стать значительно менее проницаемыми (из-за формирования плотных кыр); б) превратиться в своеобразное “сито”, активно пропускающее загрязнитель, что способствует сбросу вновь поступающих веществ в более глубокие горизонты и в природные системы, находящиеся гипсометрически ниже, представляя серьезную угрозу для природных вод (включая и подземные). При фильтрации с поверхности земли 1 м^3 нефти потенциально возможная площадь загрязнения поверхностного слоя грунтовых вод составляет более 5 тыс м^2 [372]. Постоянные утечки нефтепродуктов от технических объектов и разрушение барьерных функций субстратов приводят к тому, что постепенно на поверхности водоносных горизонтов формируются линзы чистых (одnofазовых) углеводородов

Мощность линз чистых углеводородов и занимаемые ими площади зависят главным образом от количества сбрасываемых углеводородов и длительности их поступления в природные объекты. Это может быть и несколько сантиметров, и 1,5–5,0 и более метров. В результате могут возникать крупные подземные вторичные скопления углеводородов, вплоть до образования техногенных месторождений. Такие техногенные скопления обнаружены в России в районах нефтебаз, нефтехранилищ, нефтеперерабатывающих заводов, нефтепромыслов и даже на старых бензоколонках (рис. 1.20)

Техногенные барьеры, как и природные, обладают неодинаковой устойчивостью в зоне гипергенеза. Образуются как устойчивые или долгоживущие ТГХБ, так и неустойчивые или “эфемерные”. Например, сброс глинисто-карбонатных буровых растворов в кислые подзолистые почвы приводит к “встраиванию” в их вертикальный профиль слоев с резко отличными физико-химическими свойствами, создающих вещественную основу для формирования комплексных карбонатно-сорбционных ТГХБ (рис. 1.21)

Однако в гумидных условиях, характерных для ландшафтов, в которых формируются данные почвы, карбонаты неустойчивы, достаточно быстро выщелачиваются, и комплексные барьеры постепенно трансформируются и переходят в собственно сорбционные, оказывающиеся в этих условиях долгоживущими [290, 292, 294].

В засушливых ландшафтах те же ТГ выбросы являются уже устойчивыми комплексными карбонатно-сорбционными ТГХБ

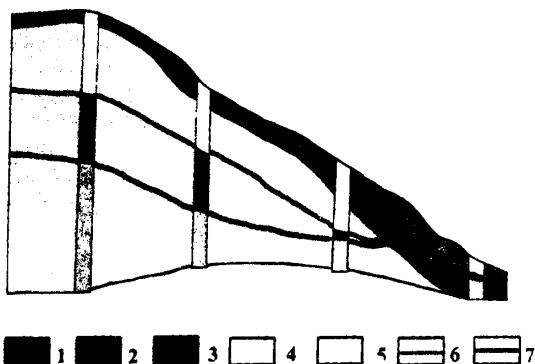


Рис.1.20. Схема накопления нефтепродуктов на поверхности первого водоносного горизонта. Пермь нефтехимическое производство [287]

1 – нефтепродукты; 2 – почвы (суглинистые субстраты); 3 – песок; 4 – переслаивающиеся аргиллиты, алевролиты; 5 – грунтовые воды; 6 – верхний уровень; 7 – поверхность грунтовых вод

К устойчивым относятся также и новообразованные восстановительные барьеры, формирующиеся вдоль дорог и трубопроводов а также в зоне подтопления водохранилищ при постепенном изменении окислительно-восстановительных процессов.

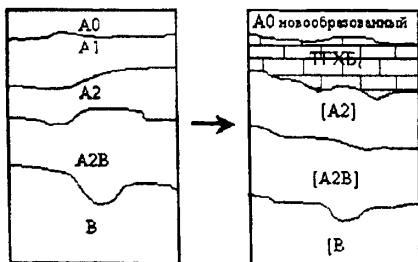


Рис. 1.21. Карбонатно-сорбционный ТГХБ, "встроенный" в профиль дерново-подзолистой почвы

Таким образом, судьба поллютантов в природной среде определяется характером функционирования ГХБ – возможностью и интенсивностью поглощения вещества из мигрирующего потока или сброса поллютанта в другие системы. Поглощительные возможности разных типов почв зависят не только от морфоструктурной организации характерных для них ГХБ, но и от длительности их работы, определяющей остаточную емкость барьера на момент поступления поллютанта. В свою очередь, преодоление порога устойчивости ГХБ при одновременной устойчивости остаточных концентраций на них ТГ компонентов приводит к формированию ТГ модификации природных систем (почв, грунтов, донных отложений, природных вод, биоты), характеризующихся резко отличными от исходных прототипов геохимическими и экологическими параметрами. В результате преобразования буферных свойств почв меняется характер функционирования ландшафтов в целом, что создает реальную опасность глубоких, часто необратимых экологических сдвигов в биосфере.

1 3 КОНЦЕПЦИЯ ПРЯМЫХ И ОБРАТНЫХ СВЯЗЕЙ БИОТЫ С ГЕОХИМИЧЕСКИМИ БАРЬЕРАМИ В ХОДЕ РАЗВИТИЯ КАТЕННЫХ СЕРИЙ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЛАНДШАФТОВ

Возникновение почв, по Б. Б. Полынову [252], без биоты, в том числе и гетеротрофной, не представляется возможным. М. А. Глазковской [80, 82] и Н. П. Солнцевой [291] давно было подмечено, что стоково-геохимические естественные аномалии, в том числе и барьерные, в большинстве случаев расширяют возможности более обильного поселения возле них видов биоты, что в свою очередь увеличивает потенции средообразующей деятельности организмов, особенно при образовании микропролитов беспозвоночных, обитающих как в самой почве так и над нею в травах. Такие места превращаются как бы в сплетения прямых и обратных связей биогеоценотического характера, отличающиеся особой активностью новых форм почвообразования.

В зоне гипергенеза геохимические барьеры ландшафтов в значительной мере вызываются к жизни [251] режимом приповерхностного стока по их катенным сериям через ландшафты, где эти

барьеры носят ленточный и узловой характер. Все это особенно выразительно в рельефе межгорных котловин, где аридность сочетается с импульсным поступлением воды с гор. Следы эрозионного развития местного рельефа позволяет рассматривать эти серии под углом зрения “историко-генетического анализа” [252] длительного сукцессионно – метаморфического развития почв и биогеоценозов [77], включая и пластику рельефа как динамического фактора почвообразования (по В. В. Докучаеву).

В ортоэлювиальных степных ландшафтах, на выходах гранитов хорошо прослеживается полоса с господством первичного почвообразовательного процесса, начинающегося уже под отдельными крутовинами листоватых лишайников, где благодаря утонченности биотической пленки стущения жизни отчетливо проявляются ее как бы точечные утолщения, оказывающие особенно сильное выветривающее давление на материнскую породу.

В этих ландшафтах отмечена рекордная по сравнению с развитыми почвами плотность заселения протопочвы на единицу ее объема микроартроподами, трофически связанными с грибами и бактериями, пока в основном из поверхностных жизненных форм. Они создают микрокопролиты, превращающиеся в органо-минеральные агрегаты конгломеративно увеличивающихся размеров (*Collembola* и *Oribatei*) при участии компонентов зооаэрозолей (*Thysanoptera*, *Margarodida*), имеющих отношение к переработке палиноаэрозолей. В первых заметных трещинах поселяются сапрофагические личинки мелких жуков чернотелок и личинки мух из *Tendipedidae*, в результате чего в центрах круговин лишайников (*Parmelia* и др.) образуются узелки активизации микрофлоры, сопровождаемые скоплениями так называемых лишайниковых кислот и признаками миграции из них окисно-глеевого железа.

В аридных условиях в таких местах вследствие выветривания образуются и глубокие ячеи (от 1 до 50 см с ширину и глубину), широко известные, например, в пустынях Австралии. В них после дождя образуются существующие порядка десяти дней микроводоемы, густо населенные 12 видами водорослей, фильтрующими рачками *Cladocera* и *Branchipoda*, а также известными своей чрезвычайной ксеротермоустойчивостью, но обитающими и в океане *Tardigrada*. Эти рачки, как показывают наши эксперименты, в природе обеспечивают полную биофильтрацию воды в описанных

скальных чашечных микроводоемах до восстановления ее до состояния, в котором она оказалась бы вновь жизненно-пригодной не более чем за двое суток.

Из этих кратковременно существующих биогидроценозов (субаквальных, но эфемерных микроландшафтов) вода, оставляя же лезистые следы на скалах, стекает к подножию первых скал. То чечные деструкции гранита триггерным путем обеспечивают растрескивание и обрушивание скал уже поперечным фронтом с обрывом высотой в 2–3 м.

Неудивительно, что здесь после сноса грубого материала в трещинах разгрузки возникают вытянутые по стоку лентовидные педоны сравнительно мощных и гумусных горно-луговых почв, густо заселяемых и педобионтными личинками насекомых, включающимися в гумусообразование [306]. Среди них часто обильны мясистые сапрофагические личинки мух *Tipuhdae*, производящие крупные копролиты, отличающиеся от окружающей почвенной плазмы сильным уменьшением содержания грибов и увеличением содержания бактерий-аммонификаторов, продуцирующих гуминовые кислоты с высокими показателями поглощения и адсорбции. Однако и эти биогеоценозы, в известном смысле являющиеся уже более или менее устойчивыми, все же могут рассматриваться в качестве уже супераквального продолжения краткоэфемерных чашечных биогидроценозов на вышележащих гранитных плитах, переживающих самую первую стадию сукцессионного первичного почвообразования.

Здесь же трещины, отлавливая еще и взвеси местного стока могут быть отдаленно сравнимы с поймами. Наряду с этим они все же вновь подвергаются не частому, но неотвратимому разрушению ударным стоком.

В таких случаях почвенная масса сносится каскадом к подножью хребта, особенно по ущелистым ложбинам стока через трансэлювиальный ландшафт к подножью хребта, где и накапливается. В лучше увлажненных районах Южного Урала еще на скалах происходит постепенная смена лишайников мхами. Под последними развиваются сплошные наскальные почвы, нарастающие не столько вниз в скалу, сколько вверх. Заканчиваются эти процессы тоже триггерным катастрофическим разрушением скального субстрата. В паразювиальных ландшафтах равнин этому комплексу по-

видимому, соответствует система западных колков с их временными, но биологически насыщенными биогидроценозами.

Обширные трансэлювиальные ландшафты южных склонов гор с уже формирующимся степным растительным покровом, постоянно подвергающиеся делюво-пролювиальному сносу, населены слабо из-за постоянных катастроф. Травянистая растительность редет и ксерофитизируется. Как показывает общий характер энтомонаселения, в том числе трав и растительного опада, это широкая полоса разреживания жизни на поверхностном разделе "воздух почва", где обитают активные деструкторы как зеленых трав саранчовые (*Acrididae*), так и засыхающего их опада, жуки чернотелки, в том числе и из типичного для Центральной Азии рода *Anatolica*.

Важнейшая, но узкая полоса сгущения жизни проявляется только в самой верхней, примыкающей к хребтам части подгорной равнины на скоплениях колюво-делювия с ярко выраженным трансэлювиально аккумулятивным режимом стока [80], связанным и с инфильтрацией вод в толще этого пролювия. Степной травостой из ковылей здесь пышен и обогащен кустами караган. Именно под ними и ковылем формируются новые мощные крупноузловые индивидуальные консорции, или ценакулы [44, 304], отличающиеся биогеохимической организованностью [82]. Здесь перерабатывается приносимая ветром органика, например, из дернинок *Cleistogenes squarrosa*, и совершается мощная средообразующая деятельность, особенно гумусово-аккумуляционная. Здесь постоянно чередуются рядом друг с другом консорции нескольких видов, использующих в них пищу и тень.

Иногда плотность консорциев столь велика, что малые промежуточные консорции исчезают и мозаика этих образований делается одночленной. За счет подвижности саранчовых, ищущих здесь укрытия и пищу, в консорциях концентрируются их экскременты, иногда сплошь покрывающие почву. Экскременты отличаются быстрой бактериальной минерализацией фитомассы, здесь происходит обогащение ее витаминами группы В.

В консорциях каштановые почвы отличаются пониженным уровнем вскипания. Здесь во всех вертикальных горизонтах биогеноценоза достигает максимума разнообразие насекомых по видам и жизненным формам. Не говоря о мезопедобионтах, особо отме

тим это для переработчиков степного воилока жуков *Tenebrionidae* и полифагических фитофагов *Acrididae*. Они, благодаря невысокому уровню усвоения пищи, продуцируют обогащенный микроорганизмами и витаминами, по сезону опережающий обычный листопад, детритный поток экскрементов на поверхность почвы (до 3 кг/га в сезон).

Изоплетное сопоставление на протяжении сотен километров фито- и зоомасс выясняет, что часто их показатели сбалансированы на высоком уровне (много отрастает и много разрушается), что говорит об интенсивном круговороте веществ, существенном и для почвообразования, в этих позициях идущего в условиях общей сухости и краткости теплого периода.

Это узкая верхнеподгорно-равнинная зона сгущения жизни по приносу веществ трансэлювиально-аккумулятивна и отличается еще и максимальным систематическим и экоморфологическим биоразнообразием. Она может быть уподоблена шельфовой зоне в морях. Здесь располагаются популяции многих видов, в разные годы проникающие то в горы, то на саму равнину, следовательно представляющие полосу популяционных резерватов. На основании анализа химико-элементарного состава почв и биоты ее аналоги прослеживаются и на равнинных высоких террасах р. Оби по кларковому содержанию в почве телах ее жителей и в растениях цинка, никеля и меди [305].

В рамках поиска аналогов широкая зона средних частей обширных неозэлювиальных подгорных равнин, где сток с гор уходит глубоко под пролювий, а антициклональный погодный режим выражен наиболее полно, может быть уподоблена океаническим холиштамам. Жизнь популяций насекомых здесь поддерживается эпизодическими миграциями многих видов насекомых из только что рассмотренной зоны сгущения жизни. Только некоторые из них удерживаются, как бы "цепляясь" за небольшие фитоконсорции. Обнаруживаются следы линии конвергенции и интерференции в состав почти единого комплекса двух сукцессионных метаморфозов: литогенного горного и гидрогенного приозерного.

Гидрогенная серия вообще начинается в зоне заплесков на берегах местных соленых озер, где накапливаются выбросы растительных остатков и масс беспозвоночных-гидробионтов. Гидробионты, здесь беспомощные, атакуются сотнями на 1 м² хищных

жуков—жужелиц, в середине дня прячущихся в песке. Активно идет и обычная деструкция, отмечаемая по обилию микрофлоры почв. Вслед за полосой органических выбросов проходит полоса, атакуемая налетающими и роющими (до 100 норок на 1 м²) хищных жуков, особенно *Staphylinidae*. Они способствуют аэрации почв, прослеживаемой у стенок их норок по формам железа в почве. Это создает предпосылки разрастания солянок (*Salsola sp.*). Далее начинается полоса интенсивной эвопорации солей и, соответственно, упадка биоты и почвообразования.

На узкой, но уже приподнятой верхней поименной террасе все восстанавливается при участии деятельности роющих муравьев *Formica picea* и вторжения саранчовых — деструкторов трав, главным образом, *Chorthippus albomarginatus*. На второй ступени этой террасы обнаруживаются крупные консорции, образуемые дерновинами чия. Под ними отчетливо выражен подъем численности разных педобионтов, а вокруг — концентрическая зона их депрессии при новом ее повышении в середине участков между дерновинами [80].

Между тем при переходе к настоящим степным стадиям сукцессионного метаморфоза выясняется и здесь, видимо, как вообще неизбежная катастрофическая полоса столчатых или близких к ним солонцов с почти полной деструкцией травостоя, животного населения и особенно гумусного горизонта почв. Сукцессионное преодоление ее отчетливо видно в процессах рассолонцовывания и начала задернения солонцов.

Видно, что биота, с одной стороны, следует за пространственными модуляциями воднохимического режима, а с другой, — индусируя их, активно воздействует на сукцессионные процессы, связанные с почвообразованием. Зоны сгущения жизни по барьерам биогеоценотически средообразовательно активны, но узки. Тем более это относится к биоте консорциев как к деталям биогеохимического ландшафта [217]. Однако именно небольшие по суммарной площади (в том числе и за счет миграции) зоны поддерживают относительную стабильность всей катеной системы биогеохимических ландшафтов, что существенно и для стратегии сохранения природы. Наиболее опасно поражение таких барьеров, особенно как резерватов плотных популяций многих видов

Таким образом, комплексное использование родственных концепций геохимического ландшафта и сукцессионной биогеоэкологии позволяет устанавливать, у каких геохимических барьеров и в связи с какими изменениями их стоково-геохимических характеристик происходит заселение необычно сильно качественно и количественно развитой биоты, особенно в почвах и как это явление сказывается на ходе гипергенных процессов, особенно связанных с почвообразованием. Здесь происходит или сильное ускорение развития биоты или, наоборот, разветвление также в основе своей биогенных аутокатастрофических процессов, приводящих к сносу и к образованию катенных сукцессионных серий биогеоэкоосистем генерируемых геохимическим стоком и развиваемых биотой.

1 4 РАДИАЛЬНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ НА ОБЗОРНЫХ КАРТАХ РОССИИ

Геохимические барьеры проявляются в природных ландшафтах и в биосфере в целом чрезвычайно широко, сильно варьируя как по мощности, так и по протяженности (микро-, мезо- и макробарьеры). По мере изучения процессов концентрации химических элементов в разных природных средах обособилось почвенно-геохимическое направление, рассматривающее особенности поведения химических элементов в генетическом профиле почв в зависимости от направленности почвообразовательных процессов. Возникающие в профиле почв геохимические барьеры являются радиальными, они формируются при вертикальной направленности миграционных потоков и отражают вертикальную геохимическую дифференциацию педосферы. Радиальные геохимические барьеры в почвах отнесены к микробарьерам [87], протяженность которых в зависимости от степени резкости смены геохимических условий миграции может варьировать от нескольких сантиметров до мощности всего генетического горизонта почв.

М. А. Глазовской [85], вслед за А. И. Перельманом [217, 218] были введены в типизацию почвенно-геохимических барьеров более дробные подразделения. Так, класс биогеохимических барьеров был разделен ею на два подкласса: органических (поверхностных) и органо-минеральных (внутрипочвенных); класс сорбционных барьеров – на хемосорбционные и хемоседиментационные, что

существенно расширяет и углубляет представление о роли в накопительной концентрации элементов как грубого гумуса, так и разнообразных органо-минеральных соединений.

Радиальные геохимические барьеры присущи как генетическому профилю почв, формируясь между геохимически контрастными горизонтами, так и системе почва – порода, определяя особенности радиальной геохимической структуры ландшафтов. Генетический профиль почв чаще всего характеризуется не одним, а системой геохимических радиальных барьеров – поверхностных и внутрипрофильных, причем один и тот же почвенный горизонт может выступать в роли разных геохимических барьеров. Например, горизонт B_0 подзолисто-болотных почв является по отношению к миграционным потокам веществ комплексным геохимическим барьером сорбционно-седиментационным и восстановительным, а в солончаках горизонт A_0 – сочетание испарительного, окислительного и часто сульфидного. Интенсивность накопления элементов на геохимических барьерах увеличивается с ростом контрастности геохимических условий миграции. Показателем интенсивности концентрации элементов в почвах служит коэффициент радиальной дифференциации R , представляющий собой отношение содержания (валового или подвижных форм) химического элемента в каждом горизонте почвенного профиля к его содержанию в почвообразующей породе. Как показывают многочисленные исследования, наиболее высокую контрастность распределения элементов в почвах обнаруживают не валовые, а подвижные формы содержания элементов, более активно мигрирующие в почвах. И. П. Гавриловой и Н. С. Касимовым были предложены количественные критерии степени контрастности, основанные на изменении величин R в профиле почв [75].

Изучение роли почвенно-геохимических барьеров в трансформации техногенных потоков привело М. А. Глазовскую [84, 85] к необходимости введения представления об их емкости – способности к накопительной концентрации. Радиальные барьеры подразделены ею на качественном уровне на высоко-, умеренно- и мало-емкие и показана приуроченность разных типов барьеров и их сочетаний к основным зональным типам почв.

Первые попытки отразить закономерности пространственной дифференциации почв с определенным набором геохимических

барьеров на территории Западной Сибири и Казахстана были сделаны при составлении почвенно-геохимической карты Срединного региона масштаба 1:4 000 000 коллективом авторов под руководством профессора А. И. Перельмана. На карте нашли свое отражение семейства почв, формирующиеся при определенных щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условиях, каждому из которых свойственно наличие в профиле почв одного или нескольких геохимических барьеров. Выделению семейств предшествовало детальное изучение морфологических и физико-химических свойств широкого спектра почв Срединного региона, от почв лесотундры до полупустынь, построение обобщающих колонок для типов и подтипов этих почв с выделением геохимических барьеров для каждого из них. С помощью таких построений каждое почвенное семейство было охарактеризовано с точки зрения особенностей радиальной дифференциации миграционных потоков. Эти проработки позволили выявить зональные и региональные особенности формирования радиальных геохимических барьеров в зависимости от основной направленности почвообразовательных процессов и структурной организации почвенного профиля каждой геохимической обстановки.

Еще более широкий спектр почв с точки зрения выявления в их профиле радиальных геохимических барьеров был изучен при составлении почвенно-геохимической карты СССР масштаба 1:8 000 000 и серии прогнозно-геохимических карт масштабов 1:10 000 000 и 1:20 000 000 для Экологического атласа России. Все эти карты в качестве базовой имели почвенную карту России и сопредельных стран масштаба 1:4 000 000 (1995), трансформированную авторами в почвенную карту масштаба 1:8 000 000 и 1:10 000 000. Для составления почвенно-геохимической карты России были изучены все имеющиеся к тому времени материалы по структурной организации профилей почв, (которые не были ранее рассмотрены авторами карты Срединного региона и М. А. Глазовской) – в основном почв Восточной Сибири и Дальнего Востока [86]. Не все почвы этих районов охарактеризованы в литературе с достаточной полнотой, поэтому и выделение ведущих геохимических барьеров в их профиле иногда носит прогнозный характер.

Впервые были установлены почвенно-геохимические ассоциации с системой присущих им радиальных геохимических барьеров для всей территории России

Указанные проработки позволили охарактеризовать особенности радиальной дифференциации почв, выделенных на почвенно-геохимической карте СССР масштаба 1:8 000 000 и оценить на качественном уровне емкость ведущих геохимических барьеров.

В качестве поверхностно-почвенных барьеров были рассмотрены органические и органо-минеральные, их емкость оценивалась по средней мощности соответствующих горизонтов. Из внутрипрофильных барьеров были выбраны ведущие: карбонатный, щелочной, глеевый, сорбционно-седиментационный, хемосорбционный, испарительный и мерзлотный. Их емкость оценивалась на качественном уровне в соответствии со свойствами генетических горизонтов, либо по содержанию отдельных соединений или элементов (например, поглощенного Na или карбонатов Ca).

Для выявления закономерностей пространственного распространения радиальных геохимических барьеров в целинных почвах России были составлены самостоятельные обзорные карты поверхностно-почвенных и внутрипрофильных барьеров, информация о которых входит составной частью в почвенно-геохимическую карту СССР масштаба 1:8 000 000. Электронный вариант карт был подготовлен в программном пакете *Arcview*. Карты составлялись на основе сетки контуров почвенной карты.

В базу данных были внесены классификационные признаки каждого выдела почв, отражающие наличие в них барьеров в соответствии с их группировкой. На картах были выделены ареалы почв с определенными видами контрастных барьеров, либо с одним ведущим, либо их сочетанием.

Карта поверхностно-почвенных барьеров (рис. 1.22) иллюстрирует особенности и характер распространения органических и органо-минеральных почвенных горизонтов и оценивает их как сложные биогеохимические барьеры. Известно, что верхние горизонты почвы принимают на себя первый удар при различных техногенных (ТГ) воздействиях. От наличия и емкости этих барьеров зависит степень воздействия ТГ потоков на минеральные горизонты почв. Органогенные геохимические барьеры включают в себя как грубогумусовую подстилку таежных и тундровых почв, так и торфяной горизонт болотных. Органо-минеральные барьеры представлены гумусовыми горизонтами разного состава и мощности. Эти горизонты обладают сложными барьерными функциями: помимо



Рис. 1.22. Фрагмент карты поверхностно-почвенных барьеров.

1 – не выражены; 2 – органические средне- и высокеемкие; 3 – органические малоемкие в сочетании с органо-минеральными мало- и среднеемкими; 4 – органические среднеемкие в сочетании с органо-минеральными мало- и среднеемкими; 5 – органо-минеральные малоемкие; 6 – органо-минеральные среднеемкие; 7 – органо-минеральные высокеемкие; 8 – непочвенные образования



Рис. 1.23. Фрагмент карты внутрипочвенных физико-химических барьеров

1 - не выражены; 2 - сорбционно-сепаративные; 3 - хемосорбционные; 4 - глеевые; 5 - карбонатные с участием негашеных; 6 - мерзлотные; 7 - сорбционные и глеевые; 8 - сорбционные и карбонатные с участием щелочных; 9 - глеевые и мерзлотные с участием сорбционных; 10 - неопределенные образования

биогеохимических, они часто являются сорбционными и кислыми (в случае торфяных) барьерами [80].

На карте прослеживается географическая приуроченность основных видов поверхностных биогеохимических барьеров, имеющая на равнинах европейской части России и Западной Сибири четко выраженный зональный характер. На севере незначительные площади занимают арсалы почв с преобладанием органических барьеров. Это главным образом почвы с хорошо развитым горизонтом оторфованной подстилки и болотные – с торфяным горизонтом

Большие пространства занимают почвы с сочетанием органических и органо-минеральных барьеров средне- и маломощных. В южной тайге значительные территории занимают почвы с малоемким органо-минеральным барьером. В степной зоне с увеличением мощности гумусового горизонта возрастает и емкость этих барьеров. В Западной Сибири, в таежной и тундровой зонах преобладают почвы с органическими барьерами и лишь на юге они сменяются органо-минеральными разной емкости. В тундровых и таежных ландшафтах Средней Сибири и на северо-востоке распространены почвы с сочетанием органических и органо-минеральных барьеров мало- и среднеемких. Почвам котловин Забайкалья присущи органо-минеральные высокеемкие барьеры, связанные с распространением черноземных почв.

На карте внутрипрофильных физико-химических барьеров (рис. 1.23) также четко прослеживается широтная зональность ведущих геохимических барьеров, особенно хорошо выраженная на равнинных территориях. В тундровых и северотаскских почвах преобладают глеевые и мерзлотные барьеры.

Южнее роль глеевых барьеров постепенно уменьшается, они остаются доминирующими преимущественно в подчиненных ландшафтах. В средней, южной тайге и лесостепи ведущее значение приобретают сорбционные барьеры как хемосорбционные, связанные главным образом с аморфными гидроксидами Fe, Mn и Al, так и сорбционно-седиментационные, обусловленные наличием в профиле текстурных горизонтов

Почвы степных ландшафтов характеризуются наличием карбонатных барьеров, которые сочетаются с сорбционными (в северной степи), и с усилением роли щелочного барьера в более южных, аридных регионах. Аридным почвам полупустынь, особенно

солонцам и солонцеватым, свойствен сложный профиль с появлением комплексных совмещенных и наличием нескольких видов радиальных барьеров: карбонатных, сорбционных и щелочных местами в сочетании с испарительными.

На территории Западной Сибири, в отличие от Русской равнины, зональный характер распространения геохимических барьеров осложняется господством в почвах глеевых барьеров и существенным расширением ареала почв с мерзлотными барьерами. На обширных пространствах Сибири, Северо-Востока и Дальнего Востока условия радиальной дифференциации почв определяются главным образом наличием мерзлотных барьеров в сочетании с глеевыми и сорбционными. Литогенные особенности отдельных регионов, связанные с развитием карбонатных пород на Приленской возвышенности в Центральной Якутии, обуславливают появление в почвенном профиле дерново-карбонатных и палевых почв карбонатных барьеров. В более южных районах, где роль мерзлоты ослабевает, господствуют характерные для таежных и лесных почв сорбционные и местами глеевые барьеры.

Таким образом, основные закономерности пространственной дифференциации радиальных геохимических барьеров в пределах равнинных территорий России определяются преимущественно зональным распространением ведущих почвообразовательных процессов. В горных районах это осложняется литогенными и криогенными факторами. Более универсальный характер имеют глеевые барьеры, обусловленные изменением степени дренированности территории, глубиной расчленения, характером рельефа. Степень контрастности геохимических барьеров и состав ассоциаций накапливающихся на них химических элементов в гумидной и аридной зонах существенно различны.

Обзорные карты представляют информацию о пространственной дифференциации радиальных геохимических барьеров лишь в самом общем виде. Аналогичным образом могут быть построены более подробные карты на отдельные регионы. Сведения о наличии системы радиальных геохимических барьеров в почвах России, характере их распространения и емкости могут служить основанием для характеристики и оценки устойчивости почв при различных видах техногенных воздействий, особенно при поступлении в почвы с ТГ потоками тяжелых металлов.

1 5 О КЛАССИФИКАЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

А. И. Перельманом были выделены три основных класса геохимических барьеров: физико-химические, биогеохимические и механические. Наиболее полно они рассмотрены в книгах “Геохимия” и “Геохимия ландшафта” [219, 240]. Однако в последнее время появилась необходимость добавления в классификацию А. И. Перельмана новых классов геохимических барьеров – социальных и комплексных* [7, 8].

Социальные барьеры относятся только к типу техногенных и не имеют природных аналогов. Социальные барьеры представляют собой зоны резкого уменьшения интенсивности социальной миграции веществ, соответственно, – зоны накопления (складирования), а часто и захоронения бытовых и промышленных отходов жизнедеятельности людей.

По своим особенностям (в первую очередь геохимическим) социальные барьеры, имея много общего и с барьерами других классов, характеризуются рядом признаков, свойственных только им. Рассмотрим сначала факторы, заставляющие выделять этот класс геохимических барьеров. На социальных барьерах, как и на барьерах других классов, прекращается перемещение целого ряда веществ, участвующих в определенном виде миграции – социальной (техногенной). Так же, как и на других барьерах, в данном случае прекращают миграцию не все участвующие в ней вещества, а только часть из них. Барьеры созданы искусственно там где в природных условиях они не возникали, по крайней мере для всех тех веществ, которые на них концентрируются. Этим социальные барьеры отличаются от природных. По способу образования (вывоз и складирование) они отличаются от всех ранее рассмотренных техногенных барьеров. По специфике концентрации веществ и способу образования эти барьеры не имеют аналогов и среди природных барьеров. Концентрирующиеся на них вещества не объединяются ни одним общим физическим или химическим свойством (это является обязательным условием концен

*Прим. ред.: наложенные или комплексные барьеры неоднократно выделялись А. И. Перельманом [214, 219, 240 и др.]

трации веществ на природных и техногенных барьерах других классов). Все вещества на техногенных барьерах объединяет только одно социальное условие: ненужность обществу на данном этапе развития. Образование рассматриваемых барьеров и состав накапливающихся на них веществ являются отражением конкретного уровня развития как определенного сообщества людей, так и всего человечества.

Все это в сумме и обуславливает, по мнению автора, обособление социальных геохимических барьеров. Их же широкое распространение, а главное, все возрастающее негативное воздействие этих барьеров на среду, окружающую человека, и непосредственно на его здоровье делают необходимым не только их самостоятельное выделение, но и детальное эколого-геохимическое изучение. Не обходимость такого изучения обуславливается и промышленной значимостью, правда, пока только части социальных барьеров, ставших источниками экономически выгодной добычи определенных химических элементов, например Pt.

К настоящему времени часть общих геохимических особенностей социальных барьеров уже выявлены. Перечислим некоторые из них.

1. Химические элементы (соединения), накапливающиеся на социальных барьерах в повышенных концентрациях, не соответствуют ни одной природной ассоциации, характерной для горных пород, руд, организмов. Так, практически в одном месте могут быть в больших концентрациях Ni и Ba, не встречающиеся вместе в минералах, или Cu и Mn, также относящиеся к "запрещенной" ассоциации.

2. Нахождение вместе химических элементов из разных генетических и даже "запрещенных" геохимических ассоциаций объясняется тем, что это ни в коей мере не связано с процессами природной миграции определяемой внешними и внутренними факторами.

3. Распределение большинства химических элементов на барьерах отличается крайней неравномерностью. Так, уже на первых метрах содержание многих металлов изменяется в сотни и тысячи раз. Это приводит к их мозаичному распределению на территории, что обычно не характерно для биосферы. Эта же особенность создает определенные трудности при использовании материала, на

скопившегося на социальных барьерах как техногенных месторождений полезных ископаемых.

4. На барьерах, занимающих достаточно большую площадь (крупные свалки), геохимическая обстановка весьма пёстрая, отдельные участки отличаются режимом кислорода и серы (наряду с кислородной встречаются глеевая и сероводородная обстановки), щелочно-кислотными условиями. Все это создает условия с непрогнозируемыми процессами миграции химических элементов как на самом барьере, так и в окружающих его ландшафтах

5. Важной эколого-геохимической особенностью социальных барьеров является чрезвычайно высокая концентрация элементов в форме самых разнообразных техногенных соединений, не имеющих природных аналогов.

6. Миграция химических элементов от рассматриваемых барьеров идет в основном в виде растворов, а для ряда соединений – и в газообразной форме. В горных расчлененных условиях значительная роль может принадлежать техногенным соединениям и минералам при их механическом перемещении. Скорость миграции может быть самой различной в зависимости от климата, условий ландшафтно-геохимических (в основном геоморфологических, гидрологических и гидрогеологических) и температурных условий. Последние часто определяются различными химическими реакциями и горением свалок

Как уже указывалось, социальные барьеры довольно неоднородны и так же как и физико-химические барьеры, они должны подразделяться. Имеющийся сейчас материал позволяет среди социальных геохимических барьеров выделить следующие: образованные из бытовых отходов; из промышленных; из смешанных (бытовых и промышленных отходов). Однако и эти барьеры также бывают неоднородны и, например, уже сейчас среди промышленных социальных барьеров можно выделить барьеры горных предприятий, отдельных заводов и фабрик. Эти барьеры отличаются не только по геохимическим особенностям но и по возможности переработки накопившегося на них материала, по воздействию на окружающую среду, в том числе и на здоровье людей. Необходимо дальнейшее разделение (классификация) социальных барьеров, хотя бы по той причине что промышленная переработка накопившихся на них веществ уже сейчас требует выделения их различных типов.

Кроме четырех (с учетом социальных) выделенных классов геохимических барьеров, автор считает целесообразным выделение *класса комплексных геохимических барьеров*. Они представляют собой зоны наложения друг на друга нескольких различных барьеров, относящихся к одному или нескольким различным классам.

Обособление и выделение в отдельный класс комплексных барьеров в основном обусловлено возникновением в их пределах специфических ассоциаций концентрирующихся химических элементов (их соединений). И среди природных, и среди техногенных комплексные барьеры по распространенности занимают если не первое, то одно из первых мест. Их широкое развитие объясняется тем что часто появление одного барьера обуславливает появление второго а их совместное положение – третьего и т. д. Эту геохимическую особенность необходимо учитывать в случаях, когда в результате антропогенной деятельности формируются новые барьеры.

Так, при создании водохранилищ обычно учитывается только вероятность возникновения механического барьера, на котором задерживается обломочный материал, переносимый реками. С этим связано планируемое “заиливание водохранилищ”, а следовательно, срок их использования. Однако у плотин происходит сосредоточение многих планктонных и бентосных организмов. Их усиленному росту обычно способствует повышенная температура хорошо прогреваемых вод и поступление удобрений. В результате у плотины возникает “непланируемый” биогеохимический барьер.

С негативными последствиями возникновения этого барьера (механической очисткой от водорослей мест водозабора, невозможностью использования приплотинных участков для купания и отдыха и т. д.), например, пришлось столкнуться у плотины Цимлянкой ГЭС. Осаждение и последующее разложение указанных организмов у плотины привело к расходованию свободного кислорода вод и формированию в их придонном слое очередного – глеевого геохимического барьера. Этот барьер оказал влияние не только на обычное для него осаждение из речных вод Mo и U но и на уничтожение в бескислородной обстановке целого ряда водных организмов. Осаждение переносимой в речных водах тонкой взвеси привело к формированию еще одного барьера – сорбционного с осаждением соответствующего ряда элементов [219 240] Приведенным

пример показывает необходимость учета возможного возникновения комплексных техногенных геохимических барьеров и, по мнению автора, целесообразность их выделения в отдельный класс.

Особо следует отметить, что значительная часть месторождений полезных ископаемых формировалась на комплексных геохимических барьерах [8]. Восстановление палеогеохимический обстановки с выделением палеобарьеров позволило бы разработать ценные рекомендации для выделения отдельных блоков руд при их отработке.

При дальнейшей классификации комплексных геохимических барьеров целесообразно обычное указание на совмещение простых барьеров, составляющих единый комплексный барьер.

К настоящему времени очень слабо разработана и классификация механических барьеров. Так как сами барьеры всегда представляют механическую преграду для веществ, перемещающихся в миграционном потоке, то их удобно разделять в зависимости от форм нахождения мигрирующих веществ и характеристики потока, в котором эти вещества перемещаются (табл. 1.8).

Таблица 1 8

Классификация геохимических барьеров

Характеристика миграционного потока (среды миграции)	Характеристика веществ, перемещающихся в миграционном потоке				
	Минералы, изоморфные примеси в минералах	Растворенные газы и пары	Коллоиды и сорбированные ими вещества	Животные и растительные организмы	Техногенные соединения
Водные растворы (I)	I ₊₊₊		I ₃₊₊	I ₄₊	I ₅₊
Газовые смеси (K)	K ₁₊₊	K ₂₊₊	K ₃₊₊₊	K ₄₊	K ₅₊₊

Условные обозначения: «-» - барьер практически не получил развития; «+» - роль барьера незначительна; «++» - барьер получил широкое развитие в биосфере; «+++» - один из основных механических барьеров.

На механических барьерах осаждаются переносимые водными потоками минералы с находящимися в них изоморфными примесями (барьер I₁), коллоиды с сорбированными ими веществами (барьер I₃), живые и отмершие животные и растительные организмы

мы (I_4), техногенные соединения не имеющие природных аналогов (I_5).

Осаждение минералов происходит практически на всем протяжении водных потоков, постоянных и временных, которые могут быть на суше (реки, ручьи и т. д.) и в океане (течения, волноприбойная деятельность). На природных барьерах идет дифференциация в зависимости от массы перемещаемых обломков. Если же рассматривать обломки одного размера, то дифференциация будет происходить от удельного веса. При этом большое влияние могут оказывать ландшафтно-геохимические особенности места расположения механического барьера.

За счет дифференциации на природных барьерах I_1 могут формироваться высокие концентрации отдельных минералов. В случае их промышленных запасов образуются россыпные месторождения самородных Au и Pt, алмазов, гранатов, цирконов и т. д. Иногда промышленную ценность представляют изоморфные примеси, содержащиеся в основных минералах россыпей (примером может служить Hf, извлекаемый из циркона). Следует отметить, что большая часть Au добывается у нас в стране из россыпных месторождений.

Протяженные россыпи образуются в прибрежных зонах морей благодаря гидродинамической деятельности морских вод. Многие из таких россыпей имеют большое промышленное значение. Рассматриваемые барьеры имеют различные размеры (от микро- до макро-).

Как правило, природные концентрации химических элементов на механических барьерах I_1 не представляют опасности для живых организмов, так как находятся в труднорастворимых минералах. Техногенные барьеры I_1 в основном связаны с гидротехническими сооружениями. На континентах это чаще всего плотины перегораживающие реки. Поскольку они преграждают путь как мелким, так и крупным обломкам, то дифференциация веществ на этих техногенных барьерах гораздо меньше, чем на природных. Промышленных скоплений каких-либо химических элементов на техногенных барьерах I_1 пока не выявлено. При большой скорости отложения обломочного материала происходит быстрое заполнение водохранилищ терригенным материалом, поэтому теряет смысл построение плотин

Строительство плотин в нижних частях рек и возникновение на них механических барьеров препятствуют выносу терригенного материала в моря. Это в свою очередь может приводить к разрушению пляжей. Так как практически все крупные реки северо-западной части бассейна Черного моря перегорожены плотинами, для предотвращения размыва пляжей в прибрежных ландшафтах этой части моря устраиваются (с учетом морских течений) специальные железобетонные сооружения, которые не только предотвращают размыв, но и способствуют восстановлению пляжей. Таким образом, создаются новые механические техногенные барьеры I_1 .

Осаждение коллоидов из водных потоков на природных механических барьерах I_2 не получило широкого распространения, хотя по мнению ряда исследователей, именно таким путем сформировались мощные толщи лёсса не только в поймах рек, но и в предгорьях. На техногенных барьерах, связанных с плотинами, происходит довольно интенсивное отложение глинистых коллоидных частиц. Особо широкое развитие этот процесс получил в водохранилищах созданных в равнинных условиях.

Концентрация животных и растительных организмов, переносимых водными потоками, на механических барьерах I_4 относительно невелика. Гораздо больше отлагается на механических барьерах отмерших организмов. Довольно широкое распространение это явление получило в процессе формирования ряда морских пляжей.

Механические барьеры I_5 начали развиваться только в последнее время, когда значительная масса твердых техногенных соединений стала попадать в водные потоки. Концентрация таких соединений, не имеющих природных аналогов, происходит как на техногенных, так и на природных механических барьерах. Поскольку размеры и масса отдельных обломков и изделий колеблются в очень широких пределах (от обломков различных механизмов и автомобильных покрышек до пробок от бутылок и синтетических кулков), они осаждаются на различных по значимости барьерах практически по всей протяженности загрязненных постоянных и временных потоков, а также на пляжах. К сожалению масса веществ, накапливающихся на механических барьерах I_5 , возрастает, и проблема их ликвидации вскоре может стать одной из основных при решении многих экологических задач.

Из воздушных потоков на механических барьерах осаждаются обломки минералов (барьер K_1), растворенные газовые смеси и пары (барьер K_2), твердые коллоидные частицы (K_3), животные и растительные организмы (K_4), техногенные соединения (барьер K_5). Как правило, эти барьеры относятся к природным.

Осаждение обломков минералов (песка), переносимых в воздушных потоках, часто происходит на мезобарьерах. Одним из примеров такого, но перемещающегося, барьера являются дюны. Скорость их передвижения в разных районах обычно колеблется от 18 до 35 м в год [129]. Обломки минералов переносятся и в агроландшафтах во время сильных пыльных бурь. В этом случае (при достаточном уменьшении силы ветра) началом формирующегося механического барьера могут становиться деревья, кусты и даже телеграфные столбы.

При переносе в воздушных потоках паров барьерами обычно служат горные системы. Классический пример: район города Рио-де-Жанейро (Бразилия), зажат между горами и Атлантическим океаном. Выпадение на барьере из облаков воды часто приводит к экологическим бедствиям. Катастрофические наводнения в этом районе, связанные с продолжительными ливнями, происходят довольно часто. Последние из них были в 1966 и 1988 гг. Подобных барьеров на земном шаре довольно много, однако, из-за высокой плотности населения (в районе проживает около 10 млн человек) особо выделяется именно этот участок. Во время последнего ливня (1988 г.) здесь погибло около 300 человек, а общий экономический ущерб оценен в 935 млн долларов США [208].

Широко распространены в природе механические барьеры, на которых отлагаются коллоидные частицы, перемещающиеся в воздушных потоках (K_3). Значительное внимание этому процессу уделено в работах В. В. Добровольского, А. П. Лисицина.

Довольно часто на рассматриваемом барьере откладываются и мелкие обломки минералов (совмещаются механические барьеры K_1 и K_3), но основную часть обычно составляют коллоиды (пыль). О громадном значении этого явления можно судить уже по тому, что после пыльных бурь 1969 г. на Дону и Кубани высота валов пыли, отложившейся на механических барьерах в Краснодарском крае, иногда доходила до 5 м. Так как местом начального формирования рассматриваемых барьеров часто являются дере-

вья и кусты, трудно преувеличить положительную роль лесополос, особенно при развитии земледелия на больших площадях. А им в последнее время уделяется все меньше внимания.

Концентрация на механических барьерах K_4 относительно крупных организмов происходит совместно с мелкими обломками минералов (барьер K_1), а споры и пыльца растений (так же, как и бактерии) часто прекращают миграцию вместе с неорганическими коллоидными частицами. По массе количество веществ, осаждающихся на барьерах K_4 , чрезвычайно мало. Однако их роль в развитии биосферы значительна.

Осаждение на механических барьерах K_5 техногенных соединений, мигрирующих в воздушных потоках, все возрастает. Как правило, этот процесс приводит к ухудшению состояния среды окружающей человека.

Выделение классов социальных и комплексных барьеров и класса механических барьеров, а также их подробная классификация в основном обусловлены промышленным значением отдельных геохимических барьеров и все возрастающим влиянием на экологическую обстановку в ряде районов веществ, накапливающихся на некоторых барьерах этих классов

1.6. БАРЬЕРНЫЕ ЗОНЫ В ОКЕАНЕ

Теория геохимических барьеров (ГХБ) [214, 216] применима и к океану [111–115, 117]. Смысл океанских геохимических барьеров и пограничных зон видится в том, что они представляют собой участки (или слои) водной или осадочной толщи морей и океанов, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции одних химических элементов (и как следствие – их концентрация) и увеличение других. Принято считать [179], что пограничный слой кончается там, где влияние границы с удалением от нее уменьшается до 10–20%.

Часто на небольшом участке или в тонком слое вод моря (океана) одновременно проявляется не один, а несколько барьеров. Для обозначения таких участков (слоев) автором введено понятие “*геохимические барьерные зоны*” (ГХБЗ). Геохимическая барьерная зона в океане (море) – это естественная граница (слой, полоса) по разные стороны которой существуют различные условия осадко-

накопления (гидродинамические, физико-химические и т. д.), приводящие к резкому изменению форм интенсивности миграции определенной группы (ассоциации) химических элементов. Абсолютные концентрации (в мг/л или мкг/л) микрокомпонентов и микроэлементов в водной толще, а также относительные их содержания (в %) во взвеси и осадках по разные стороны ГХБЗ изменяются обычно более чем в 2–10 раз, иногда – в 1000–100 000 раз! Геохимические барьерные зоны можно рассматривать как зоны разрыва непрерывности свойств среды (в горизонтальном и вертикальном направлениях).

Основной количественной характеристикой геохимических барьерных зон обычно является градиент, где m_1 – содержание данного элемента (или значения pH, Eh и т. д.) “перед” барьером, m_2 – “после барьера”, – ширина барьера [216]. В отличие от ГХБ суши, где поток вещества направлен главным образом в сторону барьера с одной стороны, в морях и океанах, особенно в водной толще, поток вещества к барьеру нередко направлен с двух сторон с разными группами и формами элементов. На разных масштабных уровнях пограничных явлений и в разных их проявлениях “прослеживаются аномалии противоположного знака, порождаемые граничными поверхностями и служащие источником активности контактных зон” [179].

Данное исследование касается создания и развития нового научного направления – литолого-геохимической лимологии океана. Лимология (*limes* – граница) понимается как наука о системе разнообразных по природе границ и разделов в окружающей среде и о процессах, на них происходящих.

Среди огромного множества видов природных границ – барьеров, существующих на всех уровнях организации вещества, от клетки и мельчайшей коллоидной частицы до глобальных разделов сфер и крупнейших экосистем, пока удалось обнаружить, очевидно, лишь часть таких барьеров, при переходе через которые резко меняются состав вещества и форма его миграции. Несомненно, что попытка определения общих черт природных барьеров океана и их особенностей, создание систематики и классификаций и вытекающих из этого методик и методологии исследования пограничных эффектов откроет широкие возможности прогнозирования различных геолого-геохимических и экологических последствий в океане, выявления минеральных и биологических

ресурсов, участков загрязнения и самоочищения выделения зон рекреации и т. д.

Ниже приведена систематизация схем динамического функционирования границ – барьеров с различными механизмами действия. Помимо систематизации барьеров и барьерных зон и описания процессов седиментогенеза [112, 113], автор ставит своей целью выявить также их роль в седиментогенезе, рудообразовании и геоэкологии

1.6.1. Классификация барьеров и барьерных зон

Выделенные ГХБ и ГХБЗ (табл. 1.9) можно подразделить также на: универсальные (глобальные), региональные и локальные, что указывает на масштабность их проявления; непрерывные, дискретные и периодические, диагенетические и эпигенетические что указывает на этапность и стадийность литогенеза и т. д.

Ранее ГХБ и ГХБЗ подразделялись также на горизонтальные и вертикальные [112, 114]. Горизонтальными назывались те из них, которые проявляются при движении по горизонтали, вертикальными – которые проявляются при движении сверху вниз или снизу вверх.

Вертикальные ГХБЗ, таким образом, чаще всего представляют собой плоскости (или плоские слои), расположенные горизонтально (или субгоризонтально), практически параллельно поверхности воды или поверхности дна.

По характеру форм миграции химических элементов и преобладающим процессам седиментогенеза ГХБЗ вообще и ГХБ, в частности, были подразделены на механические (гидродинамические) физико-химические и биогеохимические [113, 115].

Геохимические барьеры, не зависящие от положения в пространстве (автономные), проявляются повсеместно, где имеются организмы или взвесь. Те участки и слои воды, в которых ГХБ проявляются слабо, но которые отражаются в донных осадках предлагается называть литолого-геохимическими барьерными зонами (ЛГБЗ). В ЛГБЗ, как и на любой другой границе двух разных гидрохимических и геохимических обстановок, тоже происходит изменение форм и интенсивности миграции вещества, но выражено это слабее, чем в ГХБЗ

Классификация геохимических барьеров и геохимических барьерных зон в морях и океанах [107]

4. Геохимические барьеры, зависящие от положения в пространстве	
I. Механические (гидродинамические) барьеры	
11	Прибрежная (прибойная) зона (литораль или "берег-море") первый механический барьер
12	Зона резкого уменьшения повторяемости явления асимметрии волновых придонных скоростей – второй механический барьер
13	Зона действия сильных придонных течений основного потока бассейна, или граница смены обломочных осадков глинистыми – третий механический барьер
II. Физико-химические и биогеохимические барьеры	
II 1	Щелочно-кислотные барьеры pH (сильнокислотные, слабокислотные, нейтральные, слабощелочные и щелочные)
II 2	Окислительно-восстановительный барьер Eh
	а. Редокс барьер Eh в воде (или слой "O ₂ -H ₂ S");
	б. Окислительно-восстановительный (редокс) барьер Eh в осадках (находится обычно в пределах значений 200-400 мВ)
III. Солевые барьеры	
III.1	Река-море
III.2	Морская вода – рассолы
III.3	Очаги разгрузки пресных подземных вод в море
III.4	Галоклин
IV. Температурный (Т) и динамический (Р) барьеры	
IV 1	Термоклин (Т), температура замерзания, "характерная температура Менделеева" (40°С) кипения, испарительный барьер и другие
IV 2	Динамические барьеры – изменение состояния вещества при изменении давления
V. Световые барьеры	
Б. Геохимические барьеры, не зависящие от положения в пространстве	
VI. Автономные барьеры	
VI.1	Вода-живое вещество
VI.2	Вода-взвесь
VI.3	Электрохимические барьеры
В. Геохимические барьерные зоны	
VII. Группы разных барьеров	
VII.1	Край вечных льдов (граница лед-вода)
VII.2	Река-море
VII.3	Гидрофронты и дивергенции
VII.4	Очаги субмаринной разгрузки
VII.5	Гидротерма-морская вода
VII.6	Океан-атмосфера
VII.7	Слой фотосинтеза
VII.8	Слой скачка (термоклин-галоклин-пикноклин)
VII.9	Слой кислородного минимума
VII.10	Критические уровни карбонатонакопления
	а. Лизоклин (арагонита, кальцита и других минералов)
	б. Критическая (или компенсационная) глубина карбонатонакопления
VII.11	Вода-дно
VII.12	Верхний активный слой осадков
Г. Другие барьеры и барьерные зоны	

В отличие от некоторых типов ГХБЗ, литолого-геохимические барьерные зоны зачастую находят четкое отражение в донных осадках в виде границ разных типов осадков или границ разных литолого-осадочных районов и провинций [113, 115, 355].

Исходя из учения о ГХБ и ГХБЗ, были рассмотрены процессы седиментогенеза в Атлантическом океане [115], Балтийском [111, 114, 387], Черном [184а] и Средиземном морях [389] Мировом океане в целом [112]

1 6 2 Характеристика некоторых барьеров и барьерных зон

Механические (гидродинамические) барьеры проявляются на границе двух разных гидродинамических сред. Суть барьера заключается в том, что в связи с резким ослаблением динамики вод определенного рода частицы не могут проникать в ту среду, где динамического воздействия не хватает для поддержания во взвешенном состоянии и перемещения в водной среде тяжелых или крупных частиц, а с ними – и определенной группы химических элементов

Н. А. Айбулатов [6] выделяет три гидродинамических барьера в прибрежной зоне: прибрежная (прибойная) зона или литораль (первый механический или гидродинамический барьер); зона резкого уменьшения повторяемости явления асимметрии волновых придонных скоростей (второй механический или гидродинамический барьер); зона действия сильных течений основного потока бассейна (или граница смены обломочных осадков глинистыми) (третий гидродинамический барьер).

Среди физико-химических барьеров в океане выделены щелочно-кислотные, окислительно-восстановительные (или редокс барьер E_h в толще вод, в осадках или на границе “вода–дно”)

Из солевых барьеров наибольшую важность в седиментогенезе и геоэкологии имеют “река–море”, “галоклин”, в рудообразовании – “гидротерма–морская вода”. Экзотическим барьером, приводящим к накоплению гипсоносных отложений (кристаллы гипса имеют размеры до 3×4 см) на глубинах 2–4 км (например в Средиземном море) является солевой барьер “морская вода – рассолы”

Температурный и динамический барьеры ярче всего проявляются в слое термоклина на банках где наблюдается резкий градиент

температуры при подъеме глубинных вод и где образуются известковые оолиты, на границе горячие рассолы – морская вода и т. д.

Геохимическая барьерная зона океан–атмосфера. Эта граница разделяет две различные фазы – воздушную и жидкую. Поверхностная пленка воды, или поверхностный микрослой ПМС обладает удивительными физическими, химическими и биохимическими свойствами [343]. Одним из таких свойств является поразительно высокое поверхностное натяжение по сравнению с другими жидкостями. Мощность ПМС – десятые доли миллиметра. На границе раздела океан–атмосфера наблюдается резкое изменение физико-химической обстановки – термической структуры, разупорядочение структуры воды и многие другие явления. Здесь происходит активный обмен элементами между воздухом и водой. В верхней пленке в огромных количествах скапливаются плейстон [380] и бактериопланктон [296], играющие важную роль в химическом обмене между атмосферой и гидросферой. Количество нейстона, в который входят и сапрофитные бактерии, в верхней пленке на несколько порядков больше, чем на любом другом горизонте океана [121]. Нейстон служит пищей для организмов следующей после нейстона ступени экологической пирамиды – простейшим и беспозвоночным. Последние же служат пищей для личинок и мальков рыб и более крупных беспозвоночных, а личинки и мальки рыб – для взрослых рыб и плейстонных физалий. Таким образом, верхняя пленка воды является настоящим “питомником” океана.

В результате интенсивных биогеохимических процессов водная взвесь в верхней пленке воды (10–100 мкм) сильно обогащается Fe, Cu, Ni, Pb и другими элементами (их в 6–50 раз, а в некоторых случаях в 1000 раз больше) по сравнению с глубинной морской взвесью [414].

Слой фотосинтеза как ГХБЗ. Фотосинтез наиболее активно проявляется в верхнем слое 0–50 м, в меньшей степени – в слое до 100–175 м и более. Нижней границей слоя фотосинтеза обычно считается глубина, на которой сохраняется 0,1% от освещенности на поверхности моря. Таким образом, недостаток освещенности непреодолимый барьер для организмов с фотосинтезирующей функцией.

Помимо светового барьера в слое фотосинтеза выделяют и некоторые другие вертикальные границы, такие, например, как

точка компенсации, критическая глубина и глубина компенсации [199]. Точка компенсации – это условие, при котором внутри растительной клетки в процессе фотосинтеза образуется столько же кислорода, сколько его расходуется в ходе обмена веществ в организме. Глубина, на которой это имеет место, зависит от того, как быстро уменьшается с глубиной интенсивность достаточного освещения. В чистой воде точка компенсации будет находиться на большей глубине, чем в зеленых водах прибрежных областей. Растения могут существовать ниже этих уровней, но они должны расходовать энергию, чтобы поддерживать соответствующее поглощение кислорода. Критическая глубина относится ко всей популяции фитопланктона и представляет собой глубину, до которой внешние силы – ветер и волны – перемешивают поверхностный слой. Планктонные организмы возле поверхности моря в условиях высокой освещенности могут запасать больше энергии химических связей, заключенной в органических веществах, чем они расходуют на обмен веществ. Растительные клетки, попавшие в результате перемешивания на большую глубину, испытывают недостаток освещения и, как правило, производят меньше новой химической энергии, чем расходуют. Когда вертикальное перемешивание ограничено глубинами меньше критической, вся популяция производит “чистый излишек”. Однако перемешивание до большей глубины приводит в результате к “чистому убытку”, когда расход в целом превышает продукцию [199].

В слое фотосинтеза, помимо активного продуцирования органического вещества, происходят: извлечение из воды C, Si, P, N, Fe, Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ti, дальнейшая миграция этих элементов в составе биогенного взвешенного материала, использование “живой зеленой пленки” зоопланктоном, перевод элементов в состав мягких и твердых раковинных частей зоопланктона, образование фекальных комочков, быстрое осаждение химических элементов (Cu, Mg, Si, Ca, Corp, Fe) с фекальными комочками – пеллетами на дно.

Гидрофронты и дивергенции как ГХБЗ наиболее интенсивно проявляются в океане. Фронтальная зона в океане – это зона, в которой пространственные градиенты основных термодинамических характеристик значительно обострены по сравнению со средним равномерным распределением между устойчиво существующими климатическими или иными экстремумами. Фронтальный

раздел – это поверхность внутри фронтальной зоны, совпадающая с поверхностью максимального градиента одной или нескольких характеристик (температуры, солености, плотности, скорости и т. д. [384]. “Планетарные фронты можно рассматривать как своеобразные тепловые машины, в которых энергия зональных температурных различий через ряд превращений переходит в энергию струйных течений” [179].

На фронтах возникают вертикальные потоки, происходят активное перемешивание вод и активные гидрохимические процессы, здесь концентрируются организмы. Гидрохимические и климатические условия по обе стороны фронтов наиболее контрастны. Здесь преобладают особые условия, которые можно было бы объединить под названием *ленточные морские ландшафты* [179]. Напомним, что зональная циркуляция вод, а, следовательно, и многие фронты, прослеживаются до глубин 800–1000 м, а некоторые фронты – и глубже.

Фронт в открытом океане часто выглядит из космоса (с высоты 230 км) линией, тонкой и длинной (несколько сот километров) [438]. Особенно это касается фронта между холодными (24°C) южным экваториальным течением (ЮЭТ) Тихого океана, движущимся от берегов Центральной Америки на запад, и теплым (28°C) северным экваториальным противотечением (СЭПТ), движущимся на восток. Вода смещается поперек струй, оба течения сходятся (конвергируют). Над областью этой конвергенции тянется (на 1900 км) с востока на запад полоса атмосферной неустойчивости. На южном крае ЮЭТ вода поднимается с глубины к поверхности и продолжает двигаться на запад со скоростью 0,8–0,9 м/с. Вода ЮЭТ перемещается также поперек струи течения к северу, к линии конвергенции и там погружается под СЭПТ (на глубину 40 м). Эта линия конвергенции, имеющая ширину около 7 км, прекрасно видна из космоса. Данная зона конвергенции очень богата диатомовым фитопланктоном в котором резко преобладают представители рода *Rhisosolenia*.

В областях апвеллингов формируются вдольбереговые температурные фронты (ВТФА). Под влиянием возникающего температурного фронта, например, в Индийском океане у полуострова Сомали течение меняет направление, увеличивается скорость его в 3–4 раза [179]. Четко выражен ВТФА у юго-западных берегов Африки, где проходит сильное Бенгельское течение.

В глубинных водах действуют физико-химические и биогеохимические барьеры. В ГХБЗ слой скачка проявляются, например, температурный (термоклин), солевой (галоклин) и плотностной (пикноклин) барьеры. Все играют важную роль как в распределении типов донных осадков, на дне, так и взвешенного материала и отдельных химических элементов в водной толще.

Слой кислородного минимума ГХБЗ как барьер играет важнейшую роль как в распределении биогенных элементов, так и металлов в водной толще на глубинах от 400 до 2 000 м. Важнейшая роль этой ГХБЗ проявляется в накоплении на склонах подводных гор марганцево-кобальтовых руд.

Критическая (или компенсационная) глубина карбоната накопления (КГК) как ГХБЗ проявляется во впадинах океанов на глубинах 4,5–6 км. КГК – это глубина, на которой темпы растворения CaCO_3 превышают темпы его поступления. В зарубежной литературе КГК называется глубиной компенсации и по-английски обозначается CCD (*carbonate compensation depth*). КГК – это нижняя граница компонента осадков, растворимость которого положительно коррелируется с глубиной воды [376]. На критической глубине карбоната накопления происходят: интенсивное растворение карбонатов (главным образом уже на дне, т. е. в верхней пленке осадков), переход в воду CO_2 , Ca, Si, C, Fe и Mn, микроэлементов, образование гидроокисей Fe, Mn, сорбция ими микроэлементов, совместное их осаждение на дно, уменьшение скоростей осадконакопления, образование Fe–Mn конкреций.

Критическая глубина карбоната накопления ГХБЗ является нижним барьером, за который не могут проникать известковые осадки, и верхним барьером для красных глубоководных глин. Примерно 20% всего продуцируемого в Мировом океане CaCO_3 не в состоянии проскочить КГК: CaCO_3 растворяется, пополняя запасы CO_2 и Ca в морской воде.

Известны и другие уровни, на которых в толще воды происходит растворение тех или иных видов карбонатов или переход одних их видов в другие. С точки зрения процессов седиментогенеза наиболее важной из них является карбонатный лизоклин (КЛ). Лизоклин – это уровень резкого изменения скорости растворения. Практически уровень лизоклина картируется как глубинная зона, отделяющая хорошо сохранившиеся комплексы видов (биогенных кар-

бонатов) от плохо (слабо) сохранившихся или высокие ($>70\%$) содержания от низких ($<50\%$) содержаний CaCO_3 в осадках. Уровень КГК обычно проводится по изолинии 10% CaCO_3 а лизоклин – по 70% CaCO_3 (в осадке).

Кроме КГК и КЛ выделяют еще и другие критические уровни компенсации (критические глубины): птероподовую (КГП) и арагонитовую (КГА) [376]. Уровень КГП практически совпадает с уровнем КГА. Помимо названных критических глубин, выделяют и некоторые другие – КГФ, НКГ и др. КГФ – это уровень, на котором исчезают цельные раковинки планктонных фораминифер и резко преобладают лишь их фрагменты, НКГ – то же для наупланктона.

Выделяется и кальцитовый лизоклин (КЛ), который обозначает начало интенсивного растворения кальцита. КЛ расположен значительно ниже фораминиферового лизоклина (ФЛ), но чуть выше КГФ.

Автор, кроме перечисленных уровней, выделяет еще критические глубины карбоната магния (MgCO_3) и магнезиального кальцита. Ниже этих уровней практически исчезает из осадков валовый (карбонатный) MgCO_3 и биогенный магнезиальный кальцит [184].

Для облегчения описания уровни карбонатов, перечисленные выше, можно объединить в одну группу, назвав ее критическими уровнями карбонатов. Некоторые авторы выделяют еще глубину насыщения карбонатами [45].

Барьерная зона “вода – дно” расположена на разных глубинах и в разных тектонических и фациальных условиях. Она охватывает, очевидно, придонный слой вод мощностью в $1-100$ см (в зависимости от фациальных условий) и верхний сантиметр осадка (или верхнюю миллиметровую пленку твердых пород). ГХБЗ вода – дно находится в самых разных гидродинамических и физико-химических условиях: дно может либо размываться сильными придонными течениями, либо оно может быть стабильным субстратом для отложения осадков частица за частицей; придонные воды могут быть насыщены кислородом или содержать свободный H_2S , и т. д.

Площадь данной пограничной зоны – максимальна для земного шара. Она больше площади пограничной зоны атмосфера – вода, так как сложный рельеф увеличивает эту поверхность. Лишь в стадию волнения площадь зоны атмосфера – вода может превысить площадь зоны вода – дно. При общей площади Мирового океана

361,26×10⁶ км², шельф занимает площадь 26,50×10⁶ км², холмистые равнины – 140, срединно-океанические хребты – 55, океанические поднятия и горы – 30×10⁶ км². Доля равнинных участков составляет 12–15% всей площади дна Мирового океана [184]. Площадь Атлантического океана равна 91,66×10⁶ км², а если всю площадь выровнять, то она будет составлять 144,59×10⁶ км² (примерно в 1,5 раза больше). Следовательно, и площадь выровненного дна Мирового океана будет составлять примерно 540×10⁶ км².

Граница вода – дно является второй живой пленкой по В. И. Вернадскому. Здесь скапливаются различные животные, начиная от микроорганизмов (микробентос) и кончая крупными моллюсками, иглокожими, рыбами и т. д. Важную роль в геохимических процессах играют биофильтраторы, илоеды и роющие организмы. Они перемешивают осадок и таким образом расширяют зоны действия ГХБЗ вода – дно вниз (в осадок) иногда до 10–20, а то и более сантиметров. На ГХБЗ вода – дно происходит разрушение основной массы фекальных комков и деструкция остатков биоса, осевшего на дно или умершего на дне, дальнейшая регенерация биогенных элементов. На этой границе заканчивается передача из слоя фотосинтеза вещества и энергии по пищевым цепям.

Верхний активный слой осадков. Преобразование осадочно-го материала не заканчивается на границе вода – дно, а продолжается в верхней толще осадков, т. е. после захоронения осадочного материала и его погружения на определенную глубину от поверхности дна. Особенно четко это проявляется в количественной и качественной трансформации биогенных элементов, в первую очередь, органического вещества, зарождающегося в слое фотосинтеза и поступающего и захороняющегося в донных осадках. Глубина, а следовательно, и мощность ГХБЗ *верхнего активного слоя осадков* обуславливается многими факторами, в том числе: темпами поступления на дно осадочного материала и скоростью его растворения на поверхности дна, скоростью осадконакопления или темпами эрозии дна или переотложением осадков, петрографическим составом осадков, положением ГХБЗ “окислительно-восстановительный барьер Eh в осадках”, т. е. типом диагенеза.

Выделяют два основных типа диагенеза: анаэробный и аэробный. Первый из них характерен для окраинных частей океана, т. е. для областей с высокими концентрациями органического ве

щества в донных осадках второй для пелагических областей океана.

В верхнем активном слое осадков, следовательно, происходит интенсивный диффузионный обмен элементами между поровой и морской водами (через границу вода – дно), активное преобразование осадков донными организмами-илоседами, протекание интенсивного сульфатредуцирующего процесса (начальная стадия дна генеза), начало образования хемогенно-диагенетических минералов (в зависимости от Eh и pH, Alk – гидроокислы, сульфаты, сульфиды, карбонаты) и т. д.

Граница лёд – вода проявляется преимущественно в приполярных областях. Основной особенностью данной барьерной зоны является тройственное состояние воды: твердое, жидкое и газообразное. Это обуславливается скрещиванием здесь температурных барьеров (температур замедзания воды и растворения льда, испарительного барьера), других физико-химических и биологических факторов. При образовании льда происходит криогенная метаморфизация вод: не замедзшая вода минерализуется, из соленых вод выпадают сульфаты Ca и Na.

В морской воде от кромки льда в открытое море градиент температуры обычно составляет 0,2–2°C на одну милю. Резок градиент также в облачности, освещенности, в направлениях атмосферной циркуляции над поверхностью моря и в других факторах. Элементы мигрируют в виде обломочных форм под воздействием ледников, льдов, айсбергов и морских течений. Фитопланктон активно развивается у кромки льдов и в самих льдах. Подо льдом – интенсивное развитие обрастателей.

Очаги субмаринной разгрузки. У выходов на поверхность дна подземных (пластовых) вод проявляются солевой, физико-химический, температурный и некоторые другие барьеры (могут меняться значения pH, Eh, щелочность и т. д.). На границе смешения подземных и морских вод наблюдаются резкие градиенты некоторых физико-химических параметров и концентрации химических элементов.

В этой зоне происходит вынос в придонные воды металлов (Mn, Ni, V, Ti, Cu, Mo, Cr, Zr, Ba, Co, Cd, Ag, Ga, Fe и др.), образование ареалов рассеивания этих элементов в придонных водах и донных осадках: цементация осадков карбонатами, протекание аномаль

ного вида диагенеза, иногда накопление металлоносных осадков и рудных осадков.

ГХБЗ гидротерма – морская вода. Для этой зоны характерно смешивание термальных и придонных морских вод. Первые из них, обычно, являются горячими: их температура нередко достигает 100°C, а в гидротермах оксанов доходит до 300–400°C. Придонные же воды оксана являются холодными: их температура чаще всего колеблется в пределах от –1 до 1°C. Поэтому первым и наиболее ярким барьером в зоне является температура (температурный барьер), вторым – кислотность. Кислотно-щелочные свойства, химический и газовый составы обычно используют как основу классификации термальных вод. Гидротермы по щелочно-кислотным условиям подразделяются на группы: кислые; слабокислые; нейтральные и щелочные. Термальные воды оксана обычно кислые, их pH чаще всего составляет 3,3–5,9, в то время как pH придонной морской воды – около 7,8. В группе кислых гидротерм практически отсутствуют соединения карбонатов и бикарбонатов: в них много H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} и др. [23]. Многие гидротермы лишены кислорода и содержат H_2S .

Существует два основных типа гидротермальных источников высокотемпературные (до 350°C) и быстрорастущие “черные курильщики”, извергающие тончайший рассеянный в виде гексагональных пластинок пирротин, пирит, халькопирит, сфалерит и медьсодержащий пирит и некоторые другие минералы, и более низкотемпературные (32–330°C) “белые курильщики”, выбрасывающие взвешенные частички аморфного кремнезема, розетки барита и глобулы пирита [402, 413].

На границе гидротерма – морская вода расположен “биологический контур”, в результате чего вокруг очага выхода термальных вод интенсивно развиваются бактерии, фитопланктон, бентос (губки, черви, моллюски, крабы, креветки и т. д.). На границе щелочно-кислотного и окислительного барьеров происходит интенсивное выпадение гидроокисей Fe и Mn и сорбция ими микроэлементов. В донных осадках накапливаются высокие (вплоть до промышленных) концентрации цинка и меди (сульфидные цинковые и медные руды), марганца (марганцевые корки), Fe, Co, Cu, Ni и др. элементов, образуются металлоносные осадки [124, 182, 377, 424]. Накопление металлоносных осадков марганцевых корок, сульфидов меди зави-

сит от фациальных условий, в которых проявляется ГХБЗ гидротермы морская вода. Ширина барьеров (и всей барьерной зоны), а также их положение по отношению от места выхода гидротермы на поверхность дна зависит от ее мощности (дебита), а также от ее характера (рН, солёности, содержания O_2 и т. д.). Предполагается, что площадь поля гидротермальных осадков вокруг выходов гидротерм приблизительно равна горизонтальным размерам магматической камеры нагревателя [382], над которой выходит гидротерма.

1 6.3. ГХБЗ и рудообразование

ГХБЗ и образование псевдооолитовых железистых руд. Было предложено несколько вариантов возможного накопления гидрогётит-шамозитовых (железистых оолитовых и псевдооолитовых) фаций [116, 420]. Оолитовые и псевдооолитовые осадки могли образоваться: в пресных и экваториальных морских лагунах-ловушках речного материала; на внешних речных конусах на шельфе океана в мелководных заливах океана; в районах песчаных валов (барьеров) и на открытом шельфе.

Все эти предположения сходятся на одном – на малых (до 80–90 м) глубинах образования железистых псевдооолитов и оолитов.

В образовании гидрогётит-шамозитовых осадков, обогащении пеллет железом и образовании железистых оолитов важнейшую роль играют те барьеры, которые описаны в ГХБЗ река-море, а также окислительно-восстановительный барьер E_h в осадках.

Н. М. Страхов пришел к выводу, что “оолитовые гематит-шамозит-сидеритовые руды возникли в обстановке чрезвычайно мелководных и прибрежных частей моря и представляют собой отложения заливов, бухт, лиманов и самой верхней прибрежной части шельфа, причем в разных случаях месторождения связаны, конечно, с разными ландшафтами прибрежной зоны”. Воззрения Н. М. Страхова, высказанные 50 лет назад, практически полностью повторяются теми соображениями в генезисе железистых оолитовых осадков (будущих руд), которые были высказаны разными авторами 10–25 лет назад, а также нами [112, 115, 387].

ГХБЗ и процессы накопления карбонатно-окисных марганцевистых руд. Впадины Балтийского моря, в которых периодически появляется в придонных водах H_2S и четко проявляются

плотностной (пикноклин) и окислительно-восстановительный Eh барьеры в водной толще – прекрасные ловушки для $C_{орг}$, S, Mn, P, Mo, V, частично – Fe, Ba, Cu, Zn, Ni, Co, Cr и некоторых других элементов. В этих впадинах образуются карбонатно-марганцевистые и сапропелевидные илы. Эти илы накапливаются с момента прорыва в Балтийское (Анциловое) озеро соленых североморских вод, т. е. на протяжении 7,8–8,0 тыс. лет (рис. 1.24).

Сравним карбонатно-марганцевистые осадки Балтийского моря с нижнеолигоценовым марганцеворудным пластом Никопольского и Грушевско-Баксанского (Днепропетровская область), и Чиатурского месторождений. Нижнеолигоценовые руды богаты Ni, Co, Cu, Ba, Mo, Pb, Zn и другими элементами [310]. В Балтийском море карбонатно-марганцевистые илы тоже характеризуются повышенным содержанием Ni, Cu, Ba, Mo, Zn, SiO_2 аморфный, $C_{орг}$. Нижнеолигоценовые руды (и осадки Балтики) быстро (на протяжении первых километров или десятков километров) по латерали переходят в обычные породы (осадки) с кларковыми содержаниями Mn. Чем выше содержание Mn (в форме Mn^{2+}), тем на большие глубины сдвинуты максимумы его накопления.

На примере впадин Балтийского моря и нижнеолигоценовых марганцевых руд юга Восточно-Европейской платформы можно предположительно наметить несколько стадий накопления и преобразования марганцевых осадков и руд [112, 115, 387]

Для Балтики характерны две стадии. Первая стадия для периода, когда расслоение водной толщи не наблюдалось и впадины хорошо аэрировались (стадия Балтийского Ледникового озера). В эту стадию Mn рассеивался и накопления рудных его концентраций не происходило. Кое-где могли лишь накапливаться озерные плоские железистые корки (рис. 1.25).

Вторая стадия – это трансгрессивная стадия голоцена, когда в результате эвстатического подъема уровня Мирового океана Балтийское море соединилось с Северным морем, т. е. с океаном. Соленая океанская вода проникла в Балтийское море и, как более соленая, заполнила его глубоководные впадины. Произошло расслоение водной толщи с образованием резко выраженного галоклина. Галоклин и пикноклин как солевой и плотностной барьеры стали препятствовать вертикальному перемешиванию водной толщи, в результате чего в придонном слое возник дефицит кислорода и по-



Рис 24 Модель образования окисно карбонатных Mn руд ФВЗ фации в соках энергии

явился сероводород. Во время сильных штормов и затоков соленых североморских вод слои вод перемешивались, стагнация на несколько лет исчезала. Периодичность стагнации и аэрации и обусловила накопление сапропелевых микрослоистых карбонатно-марганцевистых илов, содержащих аморфные карбонаты Mn. Во вторую стадию в первые тысячи – десятки тысяч лет аморфные карбонаты в результате диагенетических преобразований переходят в родохрозит.

Третья стадия – период, когда сформировавшийся пласт карбонатно-марганцевистых осадков погребен и подвергается интенсивному диагенетическому преобразованию. Происходит дальнейшее диагенетическое образование родохрозита, а также манганокальцита. Эта предположительная стадия образования марганцевых руд в природе, очевидно, пока не обнаружена.

При четвертой стадии диагенетически переработанный пласт снова оказывается на поверхности в зоне фаций высоких энергий (зона волновой переработки и сильных придонных течений). Начинается интенсивное выветривание рудного пласта, его окисление, размыв и переотложение. Карбонаты Mn переходят в манганит, затем – в пиролюзит. Образуются железомарганцевые конкреции. Происходит обогащение переотложенного рудного вещества Mn. Эта стадия в природе тоже, очевидно, не обнаружена.

Пятая стадия – рудный пласт оказался выше уровня моря в субаэральных условиях. Вследствие проникновения в рудный пласт кислорода (с грунтовыми водами) происходит дальнейшее окисление руд и их переход из карбонатных в окисные.

Предложенная автором модель [114, 115, 387] образования карбонатно-марганцевых (родохрозитовых) илов во впадинах моря с периодическим заражением вод сероводородом как современных аналогов древних карбонатно-марганцевых руд (в нашем случае – олигоценовых руд Никопольского месторождения на юге Русской платформы) нашла применение и в объяснении процессов накопления многих других аналогичных месторождений Европы, в том числе нижнекарбонатных и нижне-юрских [405]. Причем, эти авторы, объясняя механизм накопления родохрозитовых осадков признали, что процесс накопления первичных марганцевых родохрозитовых руд во впадинах типа балтийской впервые был осознан автором настоящей главы монографии. Эти авторы по сути дела подтвердили то, что было сказано ранее [112, 114, 184, 387, 388].

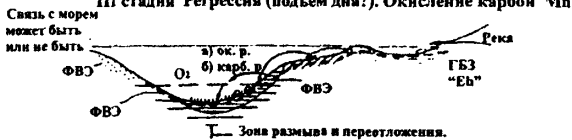
I стадия Полупресное озеро море



II стадия. Периодическое НЛЗ заражение



III стадия Регрессия (подъем дна?). Окисление карбон Mn



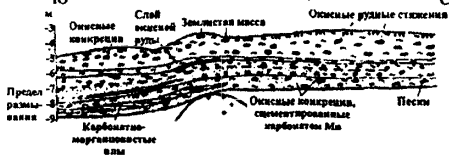
IV стадия Захоронение полуокисленного и карбонатного рудного пласта



У стадия Окисление древних руд. По Страхову и др., 1968



VI стадия Разрез через Никопольское месторождение
Панченко, 1982



С другой стороны, Н. Hukriede a. D. Meischner, применив более современные и точные методы анализа, изучили состав карбонатов марганца в микрослоях балтийских илов и древних микрослоистых марганцевых руд и сделали модель марганцеворудного образования более убедительной [405].

Оруденение на окислительно-восстановительном барьере Eh в осадках. В Мировом океане положение окислительно-восстановительного барьера Eh в осадках бывает самым разным. Автор охарактеризует здесь лишь 15 обстановок, с его точки зрения, наиболее важных [112].

Обстановка I. Барьер располагается чуть выше раздела вода дно (очевидно, первые миллиметры от поверхности дна). Обстановка характерна для морей и окраинных (приконтинентальных) областей океанов с нормальным кислородным режимом и высокими скоростями седиментации. Осадочный материал (в том числе и рудные компоненты) поступает с суши с речными выносами и продуктами абразии берегов. Содержание C_p в осадках больше 0,5%, обычно 1–3%

Типичен аэробно-анаэробный тип диагенеза. В осадках образуются отдельные зерна сульфидов железа. Из осадков в придонную воду поступает Mn^{2+} . Осадок обедняется Mn, содержит кларковые количества Fe. Рудообразования не происходит.

Обстановка II. Барьер Eh находится на 1–10 мм ниже поверхности дна. Обстановка характерна для участков интенсивного поступления илистого материала с суши (обычно вблизи устьев рек). Нормальный кислородный режим. Наблюдаются высокие скорости седиментации, содержание $C_{орг}$ в осадках равно 1–4%. Однако процессы окисления опережают темпы накопления осадков (ими обычно являются глинистые илы), поэтому верхний слой илов успевает окислиться. Осуществляется интенсивный подток снизу (из

Рис. 25. Предполагаемые стадии накопления руд Mn в свете учения о геохимических барьерных зонах (ГБЗ). По [112, 115, 387].

I стадия – полупресное озеро-море; II – стадия периодического H₂S заражение; III – стадия регрессия (подъем дна или эвстатическое понижение уровня моря) окисление карбонатов Mn; IV – стадия захоронение полуокисленного и карбонатного рудного пласта; V – стадия окисление древних руд, по [310]; VI – стадия разрез через Никопольское месторождение

поровых вод) к барьеру Eh растворенных форм Fe^{2+} и Mn^{2+} . На барьере они выпадают в виде FeOOH (гётит) или Fe_2O_3 (лимонит-гематит) и MnO_2 . Их избытки стягиваются в виде плоских (монетопоподобных) железомарганцевых конкреций, “плавающих” в верхнем слое окисленного ила. При захоронении конкреций они попадают в восстановительную обстановку и рассасываются. Таким образом, в обстановке II происходит лишь эфемерное рудообразование. Процесс образования конкреций диагенетический.

Обстановки II характерны для заливов Балтийского (Рижский, Финский и Ботнический заливы) и Черного (Каламитский залив) морей, а также для некоторых других участков Мирового океана. В конкрециях высокое содержание железа и фосфора и пониженное — марганца.

Обстановка III. Барьер находится на 1–10 см ниже поверхности дна. Распространены мелководные фации песков и алевритов. Происходят практически те же процессы, что и в обстановке II. Но, благодаря активным волновым процессам и многократному отмучиванию осадка (дно омывается верхним, перемешанным слоем вод), окисленный слой состоит из песчано-алевритового материала, в котором образуются мелкие круглые (дробовидные) железомарганцевые конкреции. Они залегают обычно не на поверхности дна, а в верхнем слое песков или алевритов (0–10 см).

Круглая форма конкреций обуславливается, очевидно, двумя процессами: многократным их перекачиванием придонными течениями (переотложением или переывом совместно с вмещающим их песками) и равномерным подтоком рудных компонентов (Fe^{2+} и Mn^{2+}) со всех сторон из поровых вод. Процесс образования дробовидных конкреций диагенетический. При захоронении конкреции попадают в восстановительную обстановку и рассасываются. Рудообразующий процесс эфемерный.

Обстановка III типична для некоторых банок и островных склонов Балтийского моря (Рижский залив) и, очевидно, некоторых других мелководных участков Мирового океана.

Обстановка IV. Барьер проходит либо по линии раздела вода-дно (на твердом скалистом грунте, например, на барьере вода-базальт, вода-гранит), либо на несколько миллиметров (сантиметров) ниже поверхности дна. Накопления осадков не происходит, иногда происходит их размыв и накопление остаточного (резидиального)

песчано-алевритового материала. Сильные придонные течения. Рудные компоненты к барьеру поступают с двух сторон: сверху (из придонной воды) и снизу (из поровых вод – в случае наличия на дне осадков). Первый случай характерен для участков со скалистым дном, второй – для дна с мягким грунтом (с древними глинами, моренами). На барьере образуются плоские марганцево-железистые корки (преимущественно на скалистом грунте) либо плоские овальные (лепешковидные) Fe-Mn конкреции (на глинистом субстрате). Корки состоят преимущественно из Fe_2O_3 , они обогащены Mn и P, конкреции состоят из Fe и Mn и обогащены P.

Обстановка IV очень характерна для Балтийского моря (участки дна, находящиеся между двумя вертикальными барьерами: галоклином и барьером $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{S}$ в воде). Обстановки IV встречаются также в Черном, Средиземном, Баренцевом, Карском и некоторых других морях, а также в некоторых участках океанов, например, в Атлантическом) [413].

Обстановка IV не приводит к накоплению рудного пласта, так как рудные образования (корки и конкреции) по мере захоронения в осадках чаще всего рассасываются.

Обстановка V. Положение барьера Eh непостоянно, оно периодически колеблется и находится либо на границе вода-дно, либо на несколько метров (или несколько десятков метров) выше (т.е. в водной толще). Периоды смены положения барьера равны 5–10 годам. Осадки все время находятся ниже барьера (для осадков характерна восстановительная обстановка), поверхность дна – то в восстановительных, то в окислительных условиях (воды с кислородом касаются дна). Самым характерным признаком обстановки являются низкие концентрации O_2 в воде (обычно 1,0–0,2 мл O_2 в 1 л воды). Скорости седиментации высокие: на дне залегают серые илы. Преобладают анаэробный тип диагенеза. Из илов интенсивно выносятся Mn^{2+} . Обстановка характерна для окраинных частей впадин Балтийского моря.

Наиболее распространенными в осадках минералами являются сульфиды железа – пирит (FeS) и фосфат железа – вивианит $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, реже – фосфат марганца $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. Вивианит образуется в слабовосстановительных условиях, в которых обеспечивается переход $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, но еще не осуществляется процесс сульфатредукции, в результате которого используется все

реакционное Fe. Вивинит широко распространен в озерных отложениях с ограниченной сульфатредукцией. Кроме Балтийского моря обстановка У встречается в Ионическом море и в ряде других районов.

Образование Mn сульфида в илах Ландсортской впадины [432] (Suess, 1979), очевидно, обусловлено высоким содержанием Mn в осадках, т. е. в количестве, достаточном для образования всех восстановленных форм Mn (карбонатов, фосфатов и сульфидов).

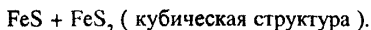
В обстановке V создаются наиболее благоприятные физико-химические условия для образования барита $BaSO_4$.

Обстановка VI. Положение барьера Eh непостоянно, но размах его колебаний (по вертикали) достигает 10–100 м. Периодичность этапов стагнации равна чаще всего 5–10 годам. Стагнация значительно более сильная, чем в обстановке V. Из осадка (из ила) в придонные воды диффундируют H_2S , CO_2 , Mn^{2+} , Fe^{2+} , метан и другие компоненты. В водной толще с H_2S скапливаются Mn^{2+} , Fe^{2+} , микроэлементы. Когда в результате вторжения во впадины хорошо перемешанных соленых океанических вод восстановительная обстановка сменяется окислительной, практически мгновенно (за один – несколько месяцев) вся масса растворенного в придонных илах Mn^{2+} (в Балтике до 1 млн т) окисляется и в виде гелей осаждается на дно. При новой стагнации восстановительная обстановка вновь повторяется. И так на протяжении тысяч лет. В поровых водах илов впадин скапливается до 30 мг/л Mn^{2+} . В илах происходит образование карбонатов Mn сложного состава $(Mn_{56,8} \cdot Ca_{25,5} \cdot Mg_{9,7} \cdot Fe_8)(CO_3)$ [401, 412], которые уже в стадию раннего диагенеза перекристаллизовываются в родохрозит ($MnCO_3$). Происходит резкое обогащение илов марганцем (в валовых пробах до 12,9% Mn или до 26,9% $MnCO_3$).

Обстановка VI – одна из наиболее благоприятных для образования сульфидов железа, карбонатов и сульфидов марганца. Сера выделяющегося в илах H_2S связывается в виде сульфидов. Когда все Fe^{2+} связывается в виде сульфидов, то наступает этап выделения свободного H_2S . Во впадинах Балтийского моря найдено до 45 мл H_2S в 1 л ила. Восстановление сульфатов резко замедляется. Захороненное в осадках и неминерализованное ОВ частично расходуется на метанообразование. Но в основной его массе оно консервируется в осадках и в дальнейшем используется для про-

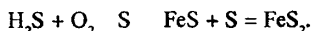
цессов аутигенного минералообразования в стадии диагенеза и катагенеза.

Самым распространенным в осадках обстановки VI сульфидом является пирит. Он образуется в результате реакции гидротроилита (FeS) и элементарной серы (S):



Марказит (ромбическая модификация FeS_2) редок или вовсе отсутствует. Иногда в илах впадин с H_2S заражением встречаются макинит (FeS , тетрагональная структура), грейгит (FeS_4 , кубическая сингония) и трисульфид железа (Fe_2S_3 , только в Черном море).

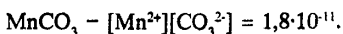
Пирит образуется преимущественно в начальные стадии сульфатредуцирующего процесса (в основном, в обстановке V) т е на стадии аэробно-анаэробного диагенеза [63]:



Переход Mn^{4+} и Fe^{3+} в двухвалентные формы начинается в аэробной обстановке (выше барьера Eh) за счет взаимодействия с ОВ. После появления свободного H_2S этот процесс резко ускоряется.

Сульфид Mn образуется диагенетически в среде с очень высокими концентрациями Mn^{2+} и S^{2-} в поровых водах (до 3–5 мг Mn^{2+} в 1 л). В резко восстановительной среде, которая наблюдается, на пример, в Ландсортской впадине Балтийского моря [34]. Этот сульфид марганца (MnS , гексагональная структура) неустойчив, легко окисляется на воздухе и переходит в MnO_2 .

В отдельных случаях в осадках образуется сидерит (FeCO_3) [34]. Обстановка VI является благоприятной для диагенетического образования в илах карбонатов марганца и накопления сапропелей. Этому способствуют образующиеся при окислении ОВ ионы CO_3^{2-} , которые соединяются с Mn^{2+} и Fe^{3+} . Соотношение между карбонатами Mn и Fe определяется их растворимостью. Величины произведений этой растворимости равны [1846]:



Сульфид марганца $\text{Mn}^{2+}/\text{S}^{2-}$, произведение растворимости которого равно 10–11, не является “конкурентом” ни по отношению к MnCO_3 , ни по отношению к FeCO_3 [268].

В осадках образуются изоморфные смеси Mn и Fe с Ca и Mg и друг с другом [401, 412], что соответствует рядам: родохрозит манганокальцит – кальцит; сидерит – магнезит; сидерит – родохрозит [268].

Для илов впадин Балтийского моря типичными являются аутигенные минералы: пирит, карбонаты Mn сложного состава и родохрозит, а также сульфид Mn и сидерит.

Обстановка VI характерна для впадин Балтийского моря, в которых накапливаются микрослоистые сапропелевые карбонатно-марганцовистые илы. Эти впадины (и илы), по нашему мнению, являются подходящей моделью, позволяющей полнее понять процессы накопления олигоценовых марганцевых руд юга Русской платформы (например, Никопольского месторождения)

Обстановка VII. Барьер Eh находится высоко над дном, и его положение постоянно. Ниже уровня барьера – резко восстановительная среда; на дне распространены серые, обогащенные ОВ илы. Из илов в придонные воды диффундируют H_2S , Mn^{2+} , частично Fe^{2+} . Воды ниже барьера содержат резко повышенные концентрации этих элементов. В водной толще снизу к барьеру Eh устремляются H_2S , Mn^{2+} , Fe^{2+} , сверху – O_2 , Mn^{4+} , Fe^{3+} . Происходят те же реакции, что и в обстановке VI. В результате водная взвесь чуть выше барьера Eh сильно обогащается гидроокисями марганца (взвесь содержит до 45% Mn). В отличие от обстановки VI, в обстановке VII илы не обогащаются, а обедняются марганцем (по сравнению с кларком Mn в глинах). В илах реакционносвязанное железо связывается в виде сульфидов, содержания валового железа обычные (кларковые) для илов. Сульфиды железа заметно обогащены тяжелыми металлами, некоторые из этих металлов изоморфно замещают Fe. Илы в обстановке VII обогащаются C, SiO_2 ам. Mo, Fe, As.

В рудных концентрациях ни один из химических элементов не накапливается и рудообразование не происходит. Накапливаются лишь богатые органическим углеродом илы – сапропели.

В тех случаях, когда редокс-барьер Eh в водной толще касается дна шельфа, где происходит образование конкреций на поверхности илов, глубинный слой мутности, взвесь которого содержит до 45% Mn и до 10–15 % Fe, может являться интенсивным источником рудного вещества для роста железо-марганцевых конкре-

ций. Именно такие условия существуют в Каламитском заливе Черного моря западнее Крыма (глубины 95–115 м) [163]. На фоне очень низких скоростей седиментации здесь происходит быстрый рост конкреций (в 100–1000 раз? более быстрый, чем в океане). Состав этих конкреций заметно иной чем состав океанических Fe–Mn конкреций.

Обстановка VII характерна для Черного моря [112, 115, 379] и для других участков Мирового океана, где имеется постоянное заражение H_2S придонных вод (Кариакская впадина в Карибском море, некоторые фиорды Норвегии). В геологическом прошлом (плиоцен – плейстоцен) обстановка VII была характерна для Восточного Средиземноморья [389]

Обстановка VIII. Барьер Eh совпадает с поверхностью дна. Однако, во время сильных штормовых (сгонно-нагонных) течений и прохождения паводков на реках, когда шельфовые мутные, но обогащенные кислородом воды в виде суспензионных (или мутьевых) потоков устремляются вниз по склону, барьер может отодвигаться от поверхности дна и на несколько десятков метров подниматься над дном. Но этот процесс, в отличие от обстановки V не является периодическим: он зависит от погодных условий и сезона года.

Обстановка VIII характерна для верхних частей материкового склона Черного моря. С геохимической точки зрения она изучена слабо. Предположительно в илах здесь происходят процессы аутигенеза сходные с теми, что и в обстановке V. Рудообразования в обстановке VIII не происходит.

Обстановка IX. Барьер либо совпадает с поверхностью дна, либо (реже) на несколько миллиметров или сантиметров находится ниже. Гидродинамическая обстановка спокойная (гидродинамическая или геоморфологическая ловушки илистого материала), позволяющая накапливаться илам. Происходит интенсивное поступление с речными выносами осадочного материала, в том числе и Fe_2O_3 (“ржавец”). Этот осадочный материал накапливается в гидродинамических (или геоморфологических) ловушках шельфа. В водах и илах обитают многочисленные илоседы, роющие организмы. Ил, скрепленный в их желудках в виде овальных копролитов, в массовом количестве накапливается в осадках. Размеры копролитов – от долей миллиметра до 1 см в попереч

нике. Копролиты ожелезняются и постепенно переходят в шамозит $(\text{Fe}_3^{2+}\text{Al})(\text{Si}_2\text{Al})_{10}(\text{OH})_{18}$ [116].

Известен следующий ряд преобразования хлорит глауконит пирит – сидерит.

Обстановка X Барьер Eh находится на 1–10 см ниже раздела вода дно. Фациальная обстановка – внешняя часть шельфа и его бровка.

Интенсивная гидродинамическая обстановка, размыв и перемывание осадка, накопившегося в обстановке IX, но оказавшегося в обстановке X, благодаря понижению уровня океана. Вынос за пределы фации глинистого вещества и обогащение осадка копролитами. Окисление шамозита и его переход в гидрогетит

Обстановка XI. Барьер Eh совпадает с поверхностью дна или в 10 см выше поверхности дна на 0,1–10 м и более. Фациальные условия срединная часть шельфа в аридных климатических зонах в условиях сильного прибрежного апвеллинга. На шельфе образуются фосфориты, кремнистые илы.

Обстановка XII характерна для склонов, в которые упирается слой кислородного минимума (СКМ). Процессы, происходящие в этой обстановке приводят к накоплению на склонах подводных вулканических гор ниже СКМ кобальто-марганцевых корок.

Обстановка XIII характерна для пелагических областей океана выше критической глубины карбоната накопления. В красных глубоководных глинах, а также в слабоизвестковых илах (10–50% CaCO_3), залегающих выше уровня КГК, образуются круглые океанические железомарганцевые конкреции.

Обстановка ярко проявляется в восточной части Ангольской котловины, где сочетаются (и сочетались в голоцене и позднем плейстоцене) благоприятные обстановки для железо-марганцевого оруденения: высокая биологическая продуктивность верхней толщи вод, обусловленная прибрежным апвеллингом; интенсивным поступлением (со стороны устья р. Конго) тончайших речных выносов с большим количеством гидроокисей марганца и железа и накоплением песчано-алевритовых турбидитов – вместе с ними поровых вод с высокими концентрациями рудных компонентов и колебанием уровня КГК, вызванных изменениями климата в плейстоцене-голоцене. Всё это привело к накоплению на больших глубинах толщи илов с прослоями песчано-алевритовых

турбидитов общей мощностью 1,5 м. Прослои окисленных илов этой толщи имеют мощность от 0,5 см до нескольких десятков сантиметров. Главная зона такого седиментационно-диагенетического оруднения вытянута вдоль подножья материкового склона с севера на юг и прослежена на протяжении 200 км на глубинах 4200–4400 м [153]. Эта зона оруднения находится на стыке пелагической окислительной и гемипелагической слабовосстановительной обстановок. Марганцевые прослои приурочены к резкому градиенту (барьеру) значений Eh и содержат 4–10% Mn. Эти окисленные прослои чередуются с прослоями терригенных (алеврито-во-песчаных) турбидитов.

Обстановка XIV. Барьер Eh находится ниже поверхности дна в котловинах Тихого океана – на 1–10 метров и более, в Атлантическом – на 10–50 см, а в некоторых котловинах – более 0,5–1 м. Выше барьера залегают окисленные пелагические илы – красные глубоководные глины, ниже – слабоокисленные или восстановленные осадки. Поэтому в пелагических областях океанов процессы обмена веществом на барьере Eh протекают глубоко в толще глин. Характерно, что эта граница (барьер Eh) в подошве красных глубоководных глин выражена не столь четко, как в обстановках II, IV, IX и других. Эта граница “размыта”, что было обусловлено постепенной сменой физико-химической обстановки во время начала в каждой из фациальных обстановок накопления красных глубоководных глин.

Основным источником железа и марганца, которые накапливаются на барьере Eh, являются поровые воды подстилающего зеленовато-серого осадка. Лишь незначительная (особенно в морях) часть железа, марганца и микроэлементов попадает в окисленный слой из придонных слоев воды. Но эта доля, очевидно, является преобладающей в пелагических (красных глубоководных) глинах, мощность которых превышает 0,5–1 м: подток Fe^{2+} и Mn^{2+} к их верхнему слою из подстилающего восстановленного слоя значительно затруднен или невозможен.

Обстановка XVI характерна для фациальной среды с перерывом или сильным замедлением в осадконакоплении. В этих случаях на поверхности дна, на илистом субстрате, образуются либо железистые, либо марганцовистые корки. Первый случай был обнаружен в пределах подводного конуса выносов Амазонки [413] на

глубинах 1394–4919 м. Здесь в 26 колонках плеистоценовые осадки отделены от голоценовых рыжеватой железистой коркой. Корка образовалась диагенетическим и гидрогенным путем на границе вода – дно (за счет подтягивания Fe^{2+} из поровых вод и за счет гидроокисей из морской воды) в ранние этапы голоцена, когда уровень океана стал резко подниматься, а устье Амазонки стало отступать все дальше в сторону материка, вследствие чего речные выносы в больших количествах стали накапливаться на шельфе и у берега. На подводном конусе стал чувствоваться дефицит речного материала, наступил этап “неотложения” осадков, что и обусловило образование железистой корки. Исходным материалом для корок явилось реакционное двухвалентное железо, которое было вынесено р. Амазонкой.

1 6 4 Прогнозирование и поиск руд морского генезиса

С позиций учения о геохимических барьерах и геохимических барьерных зонах представляется наиболее вероятным прогнозировать стадии накопления (именно накопления, а не последующего залегания) различных твердых минеральных ресурсов.

При прогнозировании рудоносных полей и пластов в первую очередь необходимо выполнить палеореконструкцию бывшего (на момент накопления рудного пласта) моря или океана. В зависимости от типа прогнозируемых руд, это может быть либо палеогидродинамическая и палеогидрохимическая обстановки, геоморфологические и тектонические особенности дна, близость прогнозируемого рудоносного района к берегу, шельфу, материковому склону, или вулканической горе. Необходимо также реконструировать границы палеоклиматических зон.

Как было показано выше, в океане наблюдается не только широтная, но и вертикальная (батиметрическая) типы зональностей в распределении осадочного вещества и форм химических элементов в водной толще, типов осадков, аутигенных минералов и руд на дне. Фосфориты, псевдооолитовые железистые руды, ракушняки, строительные пески, россыпи – шельфовые образования, фораминиферовые известняки и мергелеобразования средних и больших глубин, наноизвестняки и мергелистые глины – образования боль

ших глубин, пелагические (красные глубоководные) глины — очень больших (абиссальных) глубин.

В современных океанах наблюдается три батиметрических уровня накопления железомарганцевых руд: шельфовый (гидрогетит-шамозитовые и карбонатно-марганцевые руды), средний (кобальто-марганцевые корки) и пелагический (железо-марганцевые конкреции). В современных осадках чаще всего встречаются гидротермально-осадочные руды, они занимают как бы промежуточный уровень между средними и пелагическими глубинами

Важную роль в формировании руд в морях и океанах играют изменения батиметрических уровней вертикальных барьеров и геохимических барьерных зон. В трансгрессивную стадию на шельфе накапливаются осадки, обогащенные рудными компонентами. В регрессивную стадию — осуществляется основная гидродинамическая переработка осадков трансгрессивной стадии (вынос нерудного, глинистого вещества за пределы шельфа) и диагенетическое обогащение пласта рудными компонентами. Определенные рудообразующие последствия имеют также вертикальные колебания слоя кислородного минимума, лизоклина, КГК и других барьеров. Очевидно, например, что псевдооолитовые (шамозит-гидрогетитовые) железистые руды должны искать: в гумидных климатических зонах, в первую очередь в экваториальной зоне; вблизи устьев рек; в шельфовых фациях осадков (или переработанных в зоне бровки шельфа фациях); в гидродинамических ловушках шельфа открытого океана или в заливах (первичные шамозитовые осадки) или в зоне перегиба первичных железистых осадков (гидрогетитовые осадки). Железо-марганцевые конкреции, наоборот, необходимо искать, в первую очередь: в аридных климатических зонах, на глубинах, близких к критической для CaCO_3 (на момент образования конкреций); вдали от материков, при несоблюдении первого и второго условий искать конкреции надо в областях сильных придонных течений и нулевых или низких скоростей седиментации (на момент образования конкреций) или там, где существовали длительные перерывы в осадконакоплении. Первично-карбонатные марганцевые руды необходимо прогнозировать и искать в мелководных полузамкнутых котловинах или впадинах где могла существовать обстанов-

ка с периодическим (!) сероводородным заражением вод. Окисно-карбонатные марганцевые руды вероятнее всего обнаружить там, где соседствовали противоборствующие обстановки: окислительная обстановка с интенсивным поступлением в бассейн Fe и Mn с периодически резко восстановительной обстановкой. Такие руды могли накопиться лишь при явно выраженном трансгрессивно-регрессивном характере седиментогенеза, причем в умеренных гумидных климатических зонах. Фосфориты обычно приурочены: к зоне среднего шельфа в областях апвеллинга (первичные фосфаты), и к бровке шельфа (вторичные, переработанные фосфориты).

При выявлении минеральных ресурсов океанов методика поисков должна быть строго дифференцированной. Первостепенным звеном этой методики должны быть: фациальный анализ и литолого-геохимическое районирование тех древних осадков, в пласте которых предполагается обнаружить скопления минеральных ресурсов.

В целом же изучение литологических барьеров, на которых происходят резкие изменения подвижности рудного вещества, становится важнейшей задачей. Знание или представление модели среды рудообразования позволяют использовать комплекс поисковых признаков, связанных с оценкой условий рудогенеза, и тогда прогноз твердых полезных ископаемых океана станет не только (и не столько) прогнозом самих полезных рудных компонентов и их изменчивости, но в большей степени – поиском оптимальных условий рудогенеза, геологических обстановок, при которых был возможен эффективный процесс рудообразования. С изменением акцента прогноза, должна быть изменена и его методика, а именно. при прогнозировании следует обратить внимание не только на прямые признаки рудного вещества, но и на признаки оптимальных условий рудогенеза, какими, например, являются влажность осадков и проницаемость пород базальтового слоя.

Исследование литолого-геохимических барьеров, представляющих один из классов природных границ, является разделом уже давно существующей науки – учения о географических границах – лимнологии. Последовательное осуществление задач лимнологии океана, первостепенной из которых становится выяснение влияния барьерной инфраструктуры океана на рудогенез, предполагает использование системного методологического подхода. Такой под-

ход, кроме прочих известных составляющих (принципов: целепо-
становки, целостности, эвристичности и логической противоречиво-
сти), подразумевает физико-математическое моделирование от-
дельных элементов системы.*

* Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (ФЦП «Ин-
теграция», проект Б0047) и Министерства промышленности, науки и техно-
логий РФ (ФЦП «Мировой океан», проект 7.3).

2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ПРИРОДНЫХ ГЕОСИСТЕМАХ

2.1 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В УРАНОВОМ РУДООБРАЗОВАНИИ

Знания о геохимических барьерах – ключевых факторах, определяющих концентрирование урана и других радионуклидов природного и техногенного происхождения в геологической среде – имеют чрезвычайно важное значение при решении узловых теоретических и практических задач в урановой геологии и радиогеоэкологии.

В лаборатории радиогеологии и радиогеоэкологии ИГЕМ РАН которую представляют авторы настоящей публикации, фундаментальные проблемы миграции и концентрирования урана в различных геологических обстановках комплексно изучаются с середины сороковых годов. Накоплен огромный фактический материал, анализ и обобщение которого с привлечением данных других научных и производственных организаций позволили разработать теорию эндогенного и экзогенного уранового рудообразования, послужившую научной основой для создания в СССР к концу восьмидесятых годов крупнейшей в мире урановорудной сырьевой базы [174]. Важным звеном этих теоретических построений явились представления об условиях возникновения и функционирования геохимических барьеров, контролирующих формирование урановых руд. Решающий вклад в разработку указанных представлений внесли А. И. Перельман и другие ученые-геохимики ИГЕМ РАН. На основе этих теоретических разработок на юге быв

шего СССР в гидродинамических условиях обширных артезианских бассейнов, образовавшихся на территориях активизированных молодых платформ, были выявлены новые урановорудные провинции, включающие уникальные по запасам пластово-инфильтрационные редкометалльно-урановые месторождения. Их эксплуатация высоко эффективным способом подземного выщелачивания обеспечивала в конце восьмидесятих годов более 30% годовой добычи урана бывшего Советского Союза [172].

С 1990 г. по инициативе и под руководством акад. Н. П. Лаврова в ИГЕМ РАН начаты радиогеоэкологические исследования. Их базисной основой явились накопленные при изучении урановых месторождений знания о закономерностях рассеяния и концентрирования радиоактивных элементов, условиях и факторах, определявших возникновение, сохранность и разрушение урановых руд. Естественно, что при этом широко используются данные о геохимических барьерах, применение которых позволяет успешно решать сложные проблемы реабилитации радиационно загрязненных территорий, создавать эффективные защитные системы для обеспечения безопасности сооружаемых ядерно-энергетических объектов, подземных захоронений радиоактивных отходов, хранилищ облученного ядерного топлива и других ядерных материалов.

2 1 1 Основные черты поведения урана в водной среде

Как известно, в земной коре уран переносится главным образом в водной среде. Однако этот процесс достаточно специфичен, поскольку уран обладает высококонтрастными миграционными свойствами, в значительной степени зависящими от соотношений в водах окислительно-восстановительных Eh и щелочно-кислотных pH параметров. С учетом реально существующих в природных водах сочетаний указанных параметров выделено 18 основных типов водной среды.

Первые девять типов вод являются окислительными и слабоглеевыми, несмотря на различие их щелочно-кислотных характеристик. В них хорошо растворяется и активно мигрирует уран в шестивалентной форме. Остальные типы характеризуются резко глеевыми и восстановительными сероводородными условиями, вне зависимости от щелочно-кислотного режима. Уран восстанавли-

вается в этих водах до четырехвалентного состояния. что вызывает резкое снижение его растворимости и, как следствие, выпадение в осадок. Основная часть осажденного урана, как правило, локализуется в достаточно ограниченных по размерам участках геологической среды, в которых воды меняют окислительные свойства на восстановительные и/или резко изменяют свои кислотно-щелочные характеристики. В этих участках, называемых геохимическими барьерами, формируются ореолы с концентрациями урана на уровне геохимических аномалий или урановорудные тела, образующие экзогенно-эпигенетические и эндогенные урановые месторождения.

Впервые понятие “геохимический барьер” как ограниченный в пространстве участок геологической среды, в пределах которого в результате резкой смены физико-химических условий миграции происходит концентрация урана и сопутствующих ему элементов, сформулировано А. И. Перельманом в шестидесятые годы [212]. Им же создана классификация геохимических барьеров, которая является концентрированным выражением учения об условиях и механизмах переноса и накопления урана и других химических элементов в природных ландшафтах. Результаты специального изучения геохимических барьеров показали, что наиболее распространенными среди них являются окислительный, восстановительный, глеевый и сероводородный, щелочной, кислый, сорбционный, термодинамический [213].

Необходимо отметить, что классификация геохимических барьеров разработана применительно к гидрогеохимическим условиям зоны гипергенеза. В то же время многочисленные данные позволяют утверждать, что перечисленные выше геохимические барьеры в равной степени могут возникать и функционировать в областях циркуляции термальных вод.

2 1 2 Геохимические барьеры и процессы уранового рудообразования

Анализ условий формирования урановых месторождений различных промышленно-генетических типов показывает, что одной из важнейших причин, вызывающих урановое рудообразование (как впрочем, и образование руд других металлов), в общем случае является нарушение равновесного состояния в системе “носитель

рудных компонентов — вмещающая геологическая среда, приводящее к значимому изменению физических, химических, физико-химических свойств носителя и, как следствие — к резкому снижению подвижности рудных компонентов, их фиксации в ограниченном пространстве и образованию рудных концентраций. По существу механизм рудоотложения и динамика функционирования любого барьера, вызывающего резкое изменение миграционных свойств рудных компонентов, во многом близки друг к другу. В том случае, если в рудообразующей системе в качестве носителя выступает водная среда, правомерно рассматривать аналогию процесса формирования руд и механизма действия геохимического барьера.

Как показала геологическая практика, качество и количество руд, возникших на геохимических барьерах, в значительной степени зависят от контрастности барьеров, длительности и устойчивости их функционирования, “многобарьерности” рудообразующих систем.

Роль геохимических барьеров при формировании различных типов уранового оруденения и их влияние на качество и количество руд иллюстрируются рассмотренными ниже примерами конкретных гидротермальных и экзогенно-эпигенетических урановых месторождений

Исключительно важное значение имели геохимические барьеры при формировании уранового оруденения на жильных гидротермальных урановых месторождениях Рудногорского рудного района в Центральной Европе. В этом регионе известны одно месторождение с уникальными (около 90 тыс. т) запасами урана (Шлема-Альберода), а также 15 месторождений среднего и мелкого масштабов [56]. Указанные месторождения приурочены к породам экзоконтакта огромного Рудногорского гранитного плутона. Наряду с тесной пространственной связью, граниты и урановое оруденение обладают геохимической общностью и близки по времени формирования [57].

Отдельные месторождения рассматриваемого района представлены различным количеством сближенных крутопадающих жил, которые формировались в открытых полостях тектонических разрывов и сложены карбонатами, настураном, в меньшей степени кварцем и флюоритом [61]. На всех без исключения месторожде-

ниях основная масса уранового оруденения (более 90%) сосредоточена в участках жил, пересекающих так называемые “продуктивные” горизонты, которые представлены: сближенными слоями графитовых сланцев и скарнированных карбонатсодержащих пород, разделенных слюдяными сланцами (мощность — от одного метра до первых десятков метров); пакетами кварц-слюдяных и слюдяных сланцев, обогащенных сульфидами (мощность — десятки метров); пачками чередования углисто-кремнистых, карбонатсодержащих сланцев и метадиабазов (мощность — от первых сотен метров до 1–1.2 км). В гомогенных слюдисто-кварцевых сланцах и филлитах, вмещающих указанные выше продуктивные горизонты, выявлено менее 10% руд, практически не имеющих самостоятельного промышленного значения.

Особенностью рудоконтролирующих пород является наличие в них, наряду с геохимически нейтральными алюмо-силикатными минералами, сильных восстановителей — углеродистого вещества и сульфидов, — и/или значимого количества Ca, Mg, Fe, способствующих возникновению в алюмосиликатной среде условий повышенной щелочности. Характерно также, что продуктивные горизонты, в силу их гетерогенности, подверглись более интенсивной тектонической нарушенности, чем вмещающие их однородные сланцы. Указанные особенности рудоконтролирующих пород в совокупности с данными о составе рудообразующих флюидов и их физико-химических параметрах, полученными на основе изучения газово-жидких включений в кварце, кальците и флюорите рудной ассоциации [167], позволяют реконструировать геохимические условия и механизм уранового рудообразования.

Установлено, что ураноносные слабощелочные близонейтральные гидротермальные растворы, нагретые до температуры около 00°C, поднимались по системам крутопадающих водопроводящих разрывов из толщи слабо проницаемых ороговикованных сланцев и залегающих под ними гранитов. По геохимическим свойствам оба эти типа пород являлись по отношению к ураноносным растворам нейтральной средой, поскольку они сложены в основном алюмосиликатными минералами.

Характерно, что восходящее движение растворов совершалось дискретно, в моменты периодически повторявшихся импульсов раскрытия трещин разделявшихся периодами относительного тек-

тонического покоя, в течение которых растворы находились в застойном состоянии. В пользу многоактивности проявления малоамплитудных “раздвигов” стенок рудовмещающих трещин свидетельствует широкое развитие в жилах крустификационных симметрично-полосчатых текстур, а также наличие в кристаллической структуре жильных минералов множества ритмично повторяющихся зон “вскипания”, – линейно-вытянутых параллельно граням роста кристаллов участков скопления газово-жидких включений (рис. 2.1), возникавших в периоды дегазации растворов.

Таким образом ураноносные растворы дискретно перемещались по “открытым” разрывам из нейтральной геологической среды в области развития контрастных продуктивных горизонтов, содержащих сильные восстановители и компоненты, создающие щелочные условия. В периоды “застоя” растворы вступали во взаимодействие с продуктивными породами, результатом которого явились:

- изменения физико-химических свойств растворов;
- частичное восстановление растворенного шестивалентного урана до четырехвалентного состояния;
- отложение настурана.

При этом продолжительность периодов тектонического покоя, обеспечивавших “застойный” режим в гидродинамической системе месторождения, позволяла осуществляться диффузионному обмену компонентами в системе “ураноносный раствор - продуктивная порода”.

Установлена прямая зависимость количества образовавшихся в жилах урановых минералов от мощности пересекаемых продуктивных горизонтов и их геохимической контрастности по отношению к рудоносным растворам. Наибольшей мощностью (от десят-



Рис. 2.1. Микрофотография шлифа кристалла кварца с зоной “вскипания” (месторождение Шлема-Альберода):

Нт – настуран, Кв – кварц. ЗВ – зона “вскипания”

ков – первых сотен м до 1000–1200 м) и высокой геохимической контрастностью обладали пачки чередования углеродисто-кремнистых сланцев, скарнированных карбонатсодержащих слюдисто-кварцевых пород и метадиабазов. В крупных кварц-карбонатных жилах, пересекающих эти породы, сконцентрированы значительные скопления настурана, редко – коффинита, которые приурочены обычно к приконтактовым зонам указанных выше продуктивных горизонтов. На месторождении Шлема-Альберода известно около 20 крупных жил, в которых сосредоточено примерно 50% добытого урана.

Наличие в пределах участка месторождения Шлема Альберода особо благоприятных для уранового рудоотложения геохимических условий, а также множество “открытых” в период циркуляции ураноносных растворов разрывов, в том числе протяженных и мощных, обусловили уникальные масштабы рассматриваемого месторождения.

Анализ условий локализации и механизмов формирования уранового оруденения на других жильных месторождениях Рудных гор показал, что положение урановорудных тел в жильных системах этих объектов также целиком определяется горизонтами продуктивных пород. В пачке чередования углеродсодержащих сланцев, скарнированных карбонатных пород и слюдяных сланцев урановорудные тела формировались на участке функционирования комплексного щелочно-восстановительного барьера, тогда как в пакете сульфидизированных кварц-слюдистых сланцев главным фиксатором урана являлся восстановительный барьер. Значительно меньшая мощность продуктивных пород и не столь резкая их контрастность в сравнении с месторождением Шлема-Альберода, а также малое количество открытых в период уранового рудообразования разрывов обусловили меньшие на порядок масштабы остальных жильных урановых месторождений Рудных гор.

Не менее важную роль сыграли геохимические барьеры при формировании рудных тел гидротермальных урановых месторождений, связанных во времени и пространстве с континентальными вулканическими поясами. В качестве примера ниже кратко рассмотрены условия образования уранового оруденения в пределах Стрельцовского рудного поля (СРП) находящегося в Восточном Забайкалье.

В СРП — одном из крупнейших урановорудных объектов мира — известны 18 сближенных урановых и молибден-урановых месторождений, которые располагаются в пределах вулкано-тектонической кальдеры мезозойского возраста площадью около 150 км² [130]. Кальдера заполнена пестрыми по петрохимическому составу (кислыми-средними-основными) и резко неоднородными по физико-механическим свойствам вулканитами. Эти породы залегают на древнем кристаллическом основании — палеозойских гранитах и допалеозойских гнейсо-сланцево-карбонатных породах, — характеризующихся в целом более однородными, но в то же время достаточно высокими прочностными и заметно более низкими фильтрационными свойствами по сравнению с породами вулканического комплекса.

Стрельцовская вулкано-тектоническая структура целиком помещается в обширном узле пересечения региональных длительно развивавшихся глубинных разломов различных направлений. Вулканические породы характеризуются общей, но неоднородной, тектонической раздробленностью и повсеместно подвержены предрудной гидротермальной гидрослюдизации различной интенсивности [9]. В породах фундамента тектонические деформации и сопровождающие их предрудные гидротермальные изменения проявились в основном в зонах древних региональных разломов.

Многочисленные рудные тела СРП сложены настураном нескольких генераций, а также переменными количествами коффинита и браннерита. Они сформированы гидротермальными ураноносными хлоридно-гидрокарбонатными метансодержащими растворами с близонейтральными свойствами при температурах около 200°C и давлениях 250 Бар. В пределах вулканического комплекса и пород фундамента рудные тела занимают различное геологическое положение. Они весьма разнообразны по морфологии, размерам и качеству руд. Тем не менее, выделяются три главных типа рудных тел: крутопадающие жилообразные залежи, сопряженные с зонами крупных секущих разрывных нарушений, в их числе наиболее крупные тела с богатыми рудами; изометричные по форме залежи штокверковых руд различного качества (в том числе богатые), развитые в трещинных зонах горизонтов вулканитов с повышенной хрупкостью; субпластовые пологозалегающие тела прожил-

ково-вкрапленных, в основном рядовых и бедных руд, приуроченных к межпластовым (межформационным) нарушениям [130].

Несмотря на разнообразие условий рудоотложения, представляется возможным выделить несколько геологических факторов, которые определяют положение основной массы промышленных урановых и молибден-урановых руд СРП. Установлено, что важнейшую роль в рудолокализации сыграли поверхность "несогласия", разделяющая вулканогенный комплекс кальдеры от кристаллического основания, и прилегающие к ней 200-метровые зоны, располагающиеся гипсометрически выше и ниже этой поверхности (рис. 2.2). В указанных зонах сосредоточено примерно 90% всех промышленных запасов урана СРП.

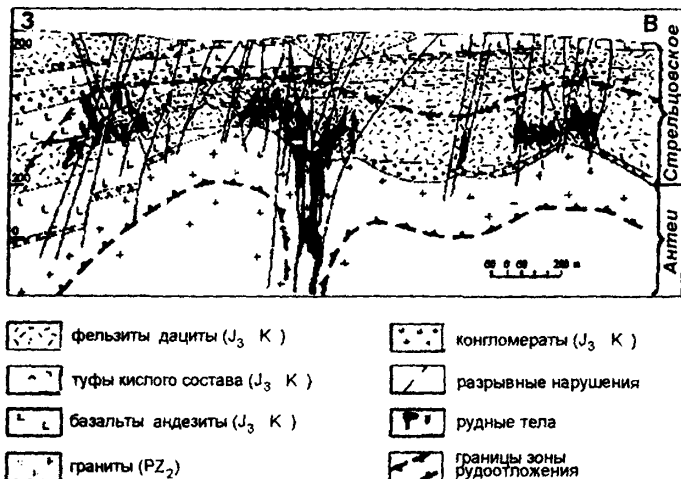


Рис. 2.2. Положение рудных тел в геологическом разрезе месторождений Стрельцовское и Антей

Наиболее общим объяснением этой закономерности является то, что поверхность несогласия разделяет два комплекса пород, существенно различающихся по физико-механическим и петрохимическим свойствам. Верхний вулканический комплекс характеризуется чередованием резко контрастных по физико-механическим

ким свойствам пород, среди которых выделяются различные по прочности, пластичные и хрупкие, низкопористые и высокопористые разновидности. Вулканиды повсеместно подвержены в той или иной степени дроблению и предрудным гидротермальным гидрослюдистым изменениям. При этом по сравнению с неизмененными породами в них заметно увеличивается эффективная пористость. В различных по первичному составу вулканидах она колеблется от первых единиц до 10–20%. В противоположность этому, граниты основания являются квазизотропной, достаточно прочной средой с повышенной хрупкостью и относительно низкой (десятые доли – первые проценты) эффективной пористостью. Тектонические деформации и предрудная гидрослюдизация проявились в них в основном в омоложенных зонах ранее заложенных разломов.

Контрастность отмеченных выше комплексов пород помимо физико-механических свойств дополняется резким различием их петрохимических характеристик, о чем упоминалось ранее.

Прилегающие к поверхности несогласия 200-метровые зоны могут рассматриваться как своеобразный гигантский термодинамический барьер первого порядка, в пределах которого резко менялась динамика восходящего движения гидротермальных ураноносных растворов и в соответствии с этим изменялись их физико-химические параметры. В гранитах основания, в силу их низкой проницаемости, восходящее движение растворов осуществлялось главным образом по одной или нескольким разобщенным линейным высокопроницаемым зонам глубинных разломов, тогда как в породах вулканического комплекса, подвергшихся объемной предрудной деформации, растворы “растекались” по существу в трехмерном пространстве интенсивно трещиноватой геологической среды. При этом в вулканидах по сравнению с гранитами уменьшались давление и скорость движения растворов. Следствием этого явилась их дегазация, изменение степени химической активности некоторых растворенных в них компонентов, и как результат – резкое снижение растворимости урана и образование твердой фазы – настурана. Одновременно внутри верхней части зоны рудоотложения, совпадающей со слоистыми нарушенными вулканидами, функционировали термодинамические барьеры второго порядка, роль которых выполняли послойные тектонические швы, представленные слабо проницаемыми пластичными глинами. Эти экранирую-

шие поверхности вызывали локальные перепады давления и скорости движения рудоносных растворов, что являлось дополнительной причиной рудоотложения. Кроме того, смену условий миграции растворов и изменения их физико-химических параметров вызывали чередование в разрезе верхней части зоны рудонакопления горизонтов вулканитов с различными фильтрационными свойствами и контрастным петрохимическим составом.

Таким образом, в период уранового рудообразования в пределах Стрельцовского урановорудного поля функционировал гигантский термодинамический барьер, включавший в себя поверхность несогласия между кристаллическим фундаментом и вулканическим комплексом и прилегающие к ней сверху и снизу зоны 200-метровой мощности, сложенные, соответственно, резко контрастными по петрохимическому составу и физико-механическим свойствам комплексами пород.

В целом в объеме рассматриваемого барьера резко менялась динамика движения рудоносных растворов, падало их давление и изменялись физико-химические параметры. При этом в локальных участках зоны рудоотложения существовали условия, в которых проявлялись процессы, характерные для восстановительных и щелочных геохимических барьеров.

Исключительно важную роль играли геохимические барьеры при формировании экзогенно-эпигенетических урановых полиметалльных месторождений. Наиболее ярко влияние этих барьеров сказалось на размещении рудных тел пластово-инфильтрационных месторождений, содержащих наряду с ураном повышенные концентрации селена, рения, ванадия. Эти месторождения приурочены к слоистым толщам терригенных осадков верхнемелового – палеогенового возраста, которые заполняют обширные артезианские бассейны, возникшие в погруженных блоках молодых активизированных платформ на юге территории бывшего СССР. Полиметалльное существенно урановое оруденение сформировано поверхностными кислородными водами, которые содержали шестивалентный уран, выщелоченный из урансодержащих пород в соседних с артезианскими бассейнами поднятых блоках. Ураноносные кислородные воды проникали и погружались в изолированные пласты песчаников (рис. 2.3).

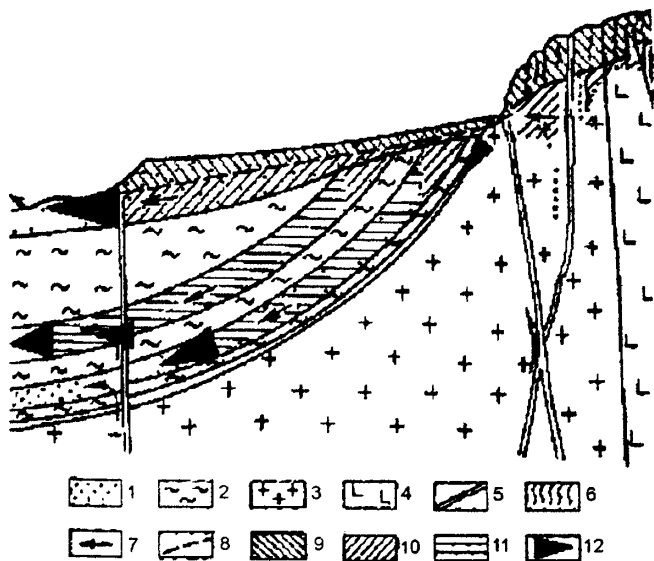


Рис. 2.3. Схема расположения зон поверхностного, грунтового, пластового, трещинно-разломного окисления и мест накопления инфильтрационного оруденения.

Осадочные породы: 1 – водоносные, 2 – водонепроницаемые. *Породы фундамента:* 3 – преимущественно кислого состава, 4 – основного состава. 5 – водонепроницаемые тектонические разрывы; 6 – зоны поверхностной трещиноватости литифицированных пород; 7 – направление окисления; 8 – уровень подземных вод. *Зоны:* 9 – поверхностного окисления, 10 – грунтового окисления, 11 – пластового окисления осадочного чехла и трещинно-разломного окисления пород фундамента. 12 – места инфильтрационного рудообразования

На фронте пластового окисления возникал геохимический барьер, внутри которого ураноносные воды изменяли свои свойства с окислительных на восстановительные. Уран восстанавливался до четырёхвалентного состояния и выпадал в осадок в виде оксидных, частично силикатных минералов. Однако при этом образовывалась рассеянная минерализация с содержаниями урана на уров

не или немного выше геохимических аномалии. Промышленные рудные концентрации возникали лишь при наличии в составе рудовмещающих песчаников компонентов которые выполняли роль дополнительных восстановителей.

Месторождения рассматриваемого типа сосредоточены в крупнейшей Среднеазиатской урановорудной провинции. На ее территории в верхнемеловых – палеогеновых отложениях установлены три стратиграфических уровня развития песчано-гравийных отложений, разделенных региональными глинисто-алевритовыми водопорами. Участки окончания зон пластового окисления и смены окисленных пород восстановленными непрерывно прослеживаются по простирацию водоносных горизонтов на многие сотни километров. При наличии в породах, слагающих указанные участки, сингенетичных восстановителей (сульфидные минералы, органические остатки) и/или проникающих в них из секущих омоложенных разломов эпигенетических восстановителей (газообразные углеводороды, водород, азот) возникали контрастные геохимические (восстановительные) барьеры, которые обусловили образование относительно узких, но протяженных лентообразных залежей полиметалльных урановых руд.

Главными рудоконтролирующими и рудолокализирующими факторами экзогенно-эпигенетических урановых полиметалльных месторождений, сформированных в артезианских бассейнах погруженных блоков молодых активизированных платформ, являются региональные восстановительные барьеры. Они возникли во фронтальных частях зон окисления изолированных пластов песчаников, в участках изменения свойств рудообразующих подземных вод с окислительных на восстановительные. Важными дополнительными емкостными резервами указанных барьеров являлось наличие в рудовмещающих породах сингенетичных сульфидных минералов и органических остатков, а также привнесенных из фундамента газообразных восстановителей. В присутствии этих компонентов возникали месторождения с крупными и уникальными запасами урана.

В числе месторождений, выявленных в рассматриваемой провинции, преобладают объекты с крупными запасами урана. Их возникновение было predeterminedo весьма благоприятными региональными геологическими гидрогеологическими и геохими

ческими предпосылками: литолого-фациальной выдержанностью рудовмещающих пластов на значительные расстояния; устойчивым во времени и пространстве инфильтрационным режимом циркуляции подземных вод; нахождением в областях питания рудообразующих подземных вод комплексов пород, обогащенных ураном; неотектонической активизацией глубинных разломов фундамента рудовмещающих артезианских бассейнов, сопровождавшейся флюидо- и газовыделениями. Особо крупные, уникальные скопления урановых руд возникли в обстановках пространственного совпадения участков окончания пластового окисления и систем ортогонально ориентированных трещинных зон, заложенных в палеозойском основании и претерпевших неотектоническое омоложение.

Подобная геологическая обстановка наблюдается в районе Чу Сарысуйской депрессии в северной части упомянутой выше Среднеазиатской урановорудной провинции [175]. Выявленные в данном районе урановые месторождения приурочены к окончаниям зон пластового окисления в верхнемеловых, переходных мел-палеогеновых и палеогеновых песчано-гравелитовых отложениях. Установлено, что положение участков смены окисленных пород восстановленными и приуроченных к ним весьма протяженных лентообразных рудных залежей контролируется на указанных стратиграфических уровнях зонами трещиноватости субмеридионального и субширотного направлений. Согласно данным бурения и геофизических исследований, они прослеживаются в палеозойском фундаменте и пространственно совпадают с ранее выявленными в породах фундамента нефтегазоносными залежами (рис. 2.4). В слоистых толщах мезозойско-кайнозойского возраста указанные зоны фиксируются линейными полосами рассланцевания, дробления и сближенной трещиноватости, которые сопровождаются ореолами вторичной битуминизации и обеления красноцветов [367].

Эти новообразования свидетельствуют о том, что по трещинам из пород фундамента поднимались восстановители, которые могли заимствоваться из залегающих в них нефтегазоносных залежей. Характерно, что в месторождениях, пространственно связанных с региональными трещинными зонами, урановорудные залежи располагаются обычно на нескольких гипсометрических уровнях при

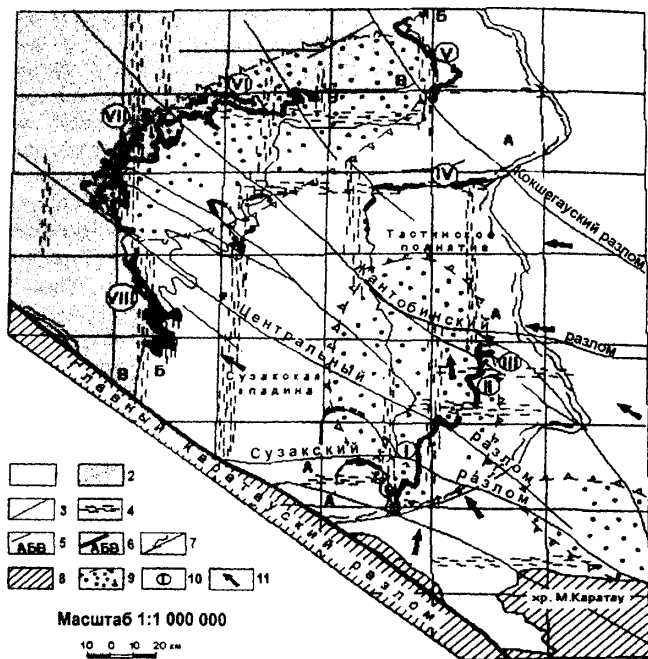


Рис. 2.4. Схема ураноносности Чу-Сарысу́йской депрессии (2001 г.).

1 – окисленные отложения; 2 – первичные сероцветные (восстановленные) отложения; 3 – разломы; 4 – ортогональная система региональных разломов; 5 – проекции зон пластового окисления; 6 – проекции оруденелых частей зон пластового окисления: А – в палеогеновых отложениях; Б – в отложениях на границе K_2 и Р; В – в верхнемеловых отложениях. 7 – верхний водоупор. 8 – выходы палеозойских пород; 9 – ореолы нефтегазоносных залежей в отложениях D_3 -Р. 10 – месторождения урана: I – Канжуган; II – Моинкум; Ш – Торткудук; IV – Уванас; V – Жолпак; VI – Мынкудук; VII – Инкай; VIII – Буденовское; 11 – на направление движения пластовых вод

этом урановое оруденение как правило не выходит за пределы указанных зон.

Итак, научной основой для разработки теории геохимических барьеров явился огромный массив фундаментальных натурных, теоретических и экспериментальных данных об условиях и механизмах миграции и концентрирования урана и других природных радиоактивных элементов в геологической среде, полученных в ИГЕМ РАН и других организациях в процессе более чем пятидесятилетнего изучения урановых месторождений СССР и стран бывшего социалистического лагеря.

Механизм функционирования геохимических барьеров применительно к урану определяется, с одной стороны, высокой растворимостью и активной миграцией шестивалентного урана в водах с окислительными и слабоглеевыми параметрами, с другой – переходом урана в четырехвалентное состояние и, как следствие, резким снижением его растворимости и выпадением в осадок в резко глеевых и восстановительных сероводородных обстановках.

На геохимических барьерах, в зависимости от их размеров физико-химической контрастности, длительности и устойчивости функционирования и множественности или ограниченности механизмов осаждения урана, могут формироваться ореолы с концентрациями урана на уровнях геохимических аномалий или урановорудные тела, образующие экзогенно-эпигенетические или эндогенные месторождения с различным количеством и качеством руд.

В урановорудных жилах месторождений района Рудных Гор в Центральной Европе, возникших в экзоконтакте гигантского рудного гранитного плутона, положение урановой минерализации определялось комплексными термодинамически-щелочно-восстановительными барьерами. Роль последних выполняли горизонты рудовмещающих пород, которые содержали сильные восстановители (пирит, углеродистое вещество) и компоненты, повышающие щелочность среды. Ураноносные растворы, циркулировавшие в период рудообразования в системах открытых разрывов, секущих эти породы, взаимодействовали с ними, в результате чего образовались урановорудные жилы

Основная масса уранового оруденения месторождений Стрельцовского рудного поля в Восточном Забайкалье, пространственно и парагенетически связанного с базальт-липаритовой вулканической формацией, образовалась в пределах обширного по объему термодинамического барьера, включавшего поверхность несогласия между кристаллическим фундаментом и вулканическим комплексом, и прилегающие к ней выше и ниже зоны 200-метровой мощности, которые сложены резко контрастными по петрохимическим и физико-механическим свойствам комплексами пород. В объеме указанного барьера резко менялась динамика потока восходящих рудоносных растворов, в них падало давление, изменялись физико-химические параметры, что и вызвало рудоотложение.

Экзогенно-эпигенетическое полиметальное существенно урановое оруденение, которое возникло в мезо-кайнозойских толщах слоистых осадков артезианских бассейнов, находящихся в погруженных блоках молодых активизированных платформ юга бывшего СССР, сформировалось на региональных восстановительных барьерах. Последние располагаются во фронтальных частях зон окисления изолированных пластов песчаников, в местах изменения окислительных свойств урансодержащих кислородных вод поверхностного происхождения на восстановительные. Лен тообразные урановорудные залежи, образующие урановые месторождения, возникали в тех участках барьеров, восстановительная емкость которых увеличивалась за счет присутствия в рудовмещающих песчаниках сингенетичных пирита и углеродистых органических остатков и/или эпигенетических газообразных углеводородов, водорода, азота. В зависимости от количества дополнительных восстановителей масштабы оруденения изменялись от рядовых до уникальных.

2 2 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В МАГМАТОГЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ U И Pb-Zn МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А. И. Перельман показал что основные положения теории геохимических барьеров могут быть перенесены с экзогенных систем на гидротермальные. Наш более чем тридцатилетний опыт изучения условий формирования урановых полиметаллических и

флюоритовых месторождений подтверждает не только существование в гидротермальных системах геохимических барьеров, но и свидетельствует о формировании гидротермальных минералов, их парагенетических ассоциаций и комплексов и руд на этих барьерах.

Как правило, геохимические барьеры возникают как ответная реакция вмещающей среды на неравновесную физико-химическую ситуацию между ней и поступающим магматогенным раствором. На геохимическом барьере реализуются физико-химические процессы (реакции), приводящие систему в более равновесное состояние с вмещающей средой в результате метасоматических замещений минералов вмещающих пород и отложения компонентов из магматогенных растворов.

В настоящем разделе охарактеризованы только барьеры гидротермальных магматогенных систем, и не обсуждаются действия барьеров в мантийно-гидротермальных системах и гидротермальных системах, связанных с глубокопогруженными экзогенными водами.

Под гидротермальной магматогенной системой мы понимаем комплекс факторов, состоящий из магматического очага, отделяющихся от него флюидов, пути их движения, среды находящейся во взаимодействии с флюидами, геохимических барьеров и комплексов минералов и руд, отложившихся из флюидов. В таких гидротермальных системах могут участвовать немагматогенные источники воды, но с сохранением определяющего влияния магматогенных летучих компонентов на состав и развитие гидротермального процесса.

Гидротермальный магматогенный процесс отличается от экзогенного повышенными температурой, давлением и цикличностью развития.

Геохимические барьеры в магматогенной системе могут иметь различную длину (мощность).

- точечные – на вкраплениях сульфидов,
- плоскостные – вдоль тектонических зон,
- объемные – среды богатые органическими восстановителями и т.п.

По направленности действия геохимические барьеры в гидротермальном процессе, связанном с образованием урановых и полиметаллических месторождений, могут быть разделены на следующие классы (табл. 2.1)

- окислительно-восстановительный (А и В)
- щелочной (D)
- кислый (E),
- сорбционный (G)
- дегазационный (H),
- щелочноземельный (L1 L2)
- кинетический (M).

Последних трех классов барьеров нет в экзогенных процессах а барьеры D, L1 и L2 могут действовать совместно.

В пределах каждого класса выделены соответствующие барьеры и причины их порождающие: минералы, породы, изменения физико-химических характеристик магматогенных флюидов от внешних и внутренних причин.

Выявление геохимических барьеров. Для определения геохимических барьеров применялись реакции минеральных замещений, рассчитанные по объемному методу, учитывающими соотношения между мольными объемами замещаемого и замещающего минералов, получаемого делением мольного объема первого минерала на второй. Эти реакции замещения могут быть написаны для псевдоморфно метасоматических замещений. При отложении минералов в полостях без минеральных замещений мольные объемы не учитываются

Определение барьеров является качественным, количественные их характеристики могут быть рассчитаны термодинамически

Выбор объемного метода для расчета реакций замещения был обусловлен тем, что: объем замещающих минералов не может быть больше объема замещаемых (ограниченность объема в природных условиях); может быть учтено изменение пористости в результате реакции; выявляется соотношение скоростей растворения и отложения минералов (кинетические особенности). Этих важных преимуществ нет при написании реакции по массам минералов.

Окислительные и восстановительные барьеры определяются также из минеральных замещений, в результате которых изменяются валентности основных ионов минералов; кроме того учитываются результаты технологических испытаний, проводящихся при близких P, t°, C параметрах (U), а также изменение валентности при переходе растворимых соединений в нерастворимые минералы и обратно (As, Sb, U, возможно Au)

Таблица 2 1

Классы геохимических барьеров в магматогенных гидротермальных системах

Классы барьеров	Окислительно-восстановительный		Щелочной	Кислый	Сорбционный	Дегазационный	Щелочноземельный		Кинетический
Обозначение барьеров по А. И. Перельману	А	В	Д	Е	Г	Н	Л1	Л2	М
Название барьеров	Окислительный	Восстановительный	Щелочной	Кислотный	Сорбционный	Подщелачивающий	Кальций-магний	Кальций	Температурно-кинетический
Геохимические барьеры – минералы, породы, газы и изменение Р или t°	Под влиянием дегазации	Сульфиды, углеродистые вещества, углеводороды, водород	Известняки, доломиты, породы основного состава	Кварц, углеродистые вещества	Глинистые и слюдяные минералы	Изменение состава растворов при понижении Р	Доломиты	Известняки, породы основного состава	Резкое изменение кинетики сульфат-редукции при уменьшении t° до 200°C

Как показано в табл. 2.1, наиболее ранним высокотемпературным замещением является альбитизация, в результате которой К и Са обменивается на Na. Нередко возникают высокотемпературные альбититы, содержащие пелит и газово-жидкие включения. Появление этих образований возможно только при наличии пористости в альбитовом агрегате. Как показывают реакции замещения, при отсутствии пор, реакция замещения протекает в близонейтральных условиях, а образование агрегата с пелитом или газово-жидкими включениями происходит из щелочных растворов, и чем больше пор выполнено этими образованиями, тем более щелочными были эти растворы. Таким образом, присутствие включений в альбите – признак щелочности растворов.

Для второй – грейзеновой стадии характерен щелочной барьер, создаваемый самими породообразующими минералами. В этом случае во внутренней зоне метасоматической колонки возникает окварцевание, которое тем больше, чем больше кислотность растворов и концентрация в них кремния. Во второй зоне растворы становятся слабощелочными и выщелачиваемые кремний, алюминий выносятся в первую зону. В начале стадии грейзенизации может проявиться и дегазационный барьер

В стадию березитизации действует щелочной барьер для кислых растворов, но возможно замещение породы кварц-мусковитовым агрегатом изначально менее кислых растворов.

В начале пирит-арсенопиритовой стадии действует щелочной барьер, а в конце – щелочноземельный и кислотный. Кроме того, в эту стадию проявлен восстановительный барьер, вызванный возрастанием концентрации сульфидной серы и, возможно, углеводородов. По-видимому, с этим барьером в основном связано появление самородного золота в арсенопирите.

В сфалерит-галенитовую стадию действуют два барьера. В начале стадии также щелочной, а в конце – кислый и щелочноземельный

В стадию сульфосолей на свинцово-цинковых и урановых месторождениях действуют щелочной, щелочноземельный, восстановительный и температурно-кинетический барьеры. Механизм действия температурно-кинетического барьера можно кратко описать следующим образом. При температуре 200°C и ниже окисление сульфидной серы происходит не до сульфатной формы, а до ди-

сульфидной, а восстановление сульфатной серы не происходит вовсе что связано с резким и значительным замедлением скоростей реакций $S^{2-} \leftrightarrow S^{6+}$, что в свою очередь увеличивает восстановительные свойства системы, повышает концентрацию дисульфид иона в растворе. Все это приводит к замене сульфид-сульфатного окислительно-восстановительного буфера на сульфид-дисульфидный, что было подтверждено экспериментальными исследованиями и специальными термодинамическими расчетами. На этом барьере формируется железистый молибденит, сульфосоли, настуран и самородное золото.

На урановых месторождениях, кроме того, проявляются восстановительные барьеры, связанные с As, углеводородами, а также кислотный барьер в зоне нейтрализации дегазированных растворов

В пострудную кварц-кальцитовую стадию проявлены щелочной и особенно щелочноземельный барьеры.

Циклический характер распределения барьеров, начиная с пирит-арсенопиритовой стадии, обусловлен циклическими изменениями состава растворов и как следствие, минералов (от кварца к карбонату).

В течение всего процесса формирования месторождений и его стадий закономерно изменяется состав и свойства растворов (кислотность-щелочность и температура) (Д. С. Коржинский, В. А. Жариков и др.). В ряде общих работ, а также исследований по урановым (золоторудным) полиметаллическим месторождениям показано, что гидротермальный процесс изменяется циклично, но с общей направленностью от щелочных к кислым близонейтральным и слабощелочным, причем каждый цикл (стадия процесса) характеризуется изменением растворов от кислых к щелочным или от слабо кислых к щелочным. Как в пределах урановых складчатых областей, так и на полиметаллических месторождениях, процесс обычно начинается стадией калишпатизации или альбитизации, за которой следует грейзеновая (для полиметаллических нередко скарнообразная), березитовая (реже гидрослюдазитовая), сульфидная урановорудная (или стадия сульфосолей на полиметаллических месторождениях) и кальцитовую (флюорит-кальцитовую) Из этих стадий первые три являются метасоматическими а остальными – жильными с околожильными изменениями.

Соответственно этому развитию стадийности возникают и геохимические барьеры, приводящие к формированию минералов и их парагенезисов. Так, для ранней щелочной стадии характерен (в карбонатных породах) щелочно-земельный и щелочной (для обычных скарнов), для грейзенов – щелочной и щелочно-земельный барьеры (в зависимости от состава пород), для стадий березитизации – щелочной барьер, для сульфидной стадии в начале щелочной, а в конце – кислотный или щелочно-земельный, для стадии сульфосолей (или урановорудной) в начале – щелочной, а в конце – щелочно-земельный и для кальцитовой в начале – слабощелочной, а затем – большой щелочно-земельный.

Анализ реакций минеральных замещений показал что: повышение пористости в результате реакции связано с увеличением щелочности растворов; изменение щелочности или кислотности растворов, определяющихся либо сбросом “лишних” компонентов из раствора в минералы, например, Na^+ и K^+ в альбите или адуляре, обусловлено либо равновесием с вмещающей средой, либо усвоением из раствора продуктов диссоциации H_2^+ (H^+ , OH^-), вновь образующимися минералами, либо связыванием (H^+ , OH^-), в новообразованных растворенных ионах (HCO_3^- , H_3SiO_4^-) в результате растворения замещаемых минералов; окислительно-восстановительные (барьерные) реакции действуют, в основном, не на главные, pH-образующие компоненты, а на второстепенные, характеризующиеся перемененно-валентными состояниями (U, As, Sb, Au, Fe, S). При этом обычно для растворенных форм характерны более высокие положительные заряды (катионные), а для сформировавшихся минералов, выпавших из растворов более низкие положительные заряды (U), либо вообще отрицательные (AsSb) или нейтральные (Au).

Реакции, проходящие на Zn-Pb месторождениях для продуктивных компонентов, как правило, имеют восстановительный характер, а на Mo-U – как окислительный, так и восстановительный.

Все изложенное подтверждает значительную общность действия геохимических барьеров, как в экзогенных, так и в магматических процессах, что подтверждает большую значимость концепции геохимического барьера, разработанную А. И. Пельманом

2 3 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ЭКЗОГЕННЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Экзогенное рудообразование в коре выветривания представляет собой сложный процесс, включающий разрушение исходных магматических, метаморфических или осадочных комплексов горных пород, образование вторичных гипергенных минералов, перераспределение и накопление рудных элементов, транспортировку продуктов выветривания и перераспределение их в благоприятных участках земной поверхности.

Поскольку экзогенное рудообразование включает множество взаимосвязанных элементов, представляется целесообразным введение понятия *экзогенная рудообразующая система*, объединяющая множество компонентов, находящихся в отношениях и связях друг с другом, образующих в то же время целостность и единство, в котором конечным результатом взаимодействия всех составляющих является формирование экзогенного рудного месторождения.

Экзогенные рудообразующие системы занимают определенное место в пространстве и времени, развиваясь в локальных структурно-тектонических участках земной коры и формируясь в определенные геологические эпохи под воздействием различных геохимических факторов. Среди этих факторов важное значение имеют геохимические барьеры. Понятие о геохимических барьерах раскрывает сущность основных системных признаков и объясняет механизм экзогенного рудообразования в коре выветривания. И наоборот – кора выветривания это та природная система, на примере которой А. И. Перельманом были заложены основы учения о геохимических барьерах.

Рудоносные остаточные коры выветривания формируются в субаэральных окислительных условиях и поэтому главным геохимическим барьером, обуславливающим резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов, является кислородный барьер. Этот барьер является одним из важнейших факторов, влияющих на формирование крупнейших гипергенных железорудных никелевых и марганцевых месторождений. Fe и Mn в изверженных материнских породах находятся в основном в двухвалентной фор-

ме. В коре выветривания на кислородном барьере они переходят в форму Fe^{3+} и Mn^{4+} , теряют миграционную способность и накапливаются в верхней охристой зоне. Вместе с ними соосаждаются и накапливаются Ni и Co, образуя железо-кобальт-никелевые гипергенные месторождения. Зона охр может формироваться на породах различного состава и является чрезвычайно устойчивой в зоне гипергенеза, что вызвано свойством эквивинальности экзогенной рудообразующей системы. Крупные рудные месторождения, связанные с охристой зоной, образуются под воздействием кислородного барьера только на породах с повышенным содержанием рудного компонента.

Мощность охристой зоны может колебаться от 0,5 м в современных корах и до 200–400 м – в древних. В молодых плиоцен-четвертичных латеритных корах выветривания мощность зоны охр обычно составляет 10–20 м, что позволяет относить охристую зону к мезобарьерам. Если геохимические особенности этого барьера достаточно ясны, то гидродинамические условия его образования могут трактоваться по-разному

Классическое объяснение приводится в работах А. И. Перельмана [215]. Подземные глеевые воды, обогащенные железом и марганцем поступают в приповерхностную зону разгрузки и на границе с кислородными водами происходит окисление и выпадение из растворов этих элементов. Такое объяснение подтверждается многочисленными примерами на крупных железо-кобальт-никелевых месторождениях Кубы, таких как Моа, Пунта-Горда, Камариока и др. [38]. Аналогичным образом формируются такие месторождения в корах выветривания других регионов современного тропического пояса.

Труднее объяснить гидродинамику этого процесса, происходящего на приподнятых платообразных поверхностях, геоморфологические условия которых благоприятны для образования рудоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений. Перераспределение рудных компонентов в корах, расположенных на этих поверхностях, происходит только за счет атмосферных осадков. Поскольку осадки в максимальной степени обогащены кислородом, в верхней части коры выветривания возникают резкоокислительные условия и формируется кислородный геохимический барьер. По мере инфильтрации осадков кислород расходуется на про-

цессы окисления и резкоокислительные условия сменяются в нижних зонах коры выветривания на слабоокислительные.

Изменение окислительно-восстановительных условий можно проследить непосредственно в полевых условиях с помощью потенциометра. Такие работы проводились автором в районах развития кор выветривания на Урале и Украине, а также в Закавказье. Достоверные результаты дают прямые замеры E_h в продуктах коры выветривания в их естественном залегании. Для определения E_h в обнажениях или стенках карьеров подготавливалась выровненная площадка на глубине 50–80 см. В поверхность площадки погружались электроды на расстоянии 10–15 см друг от друга. Глубина погружения платинового электрода составляла 10–25 см, а каломельного электрода сравнения – 3–5 см. Определение величины E_h проводилось потенциометром ППМ-03.

Замеры, проведенные в различных зонах коры выветривания в пределах одного и того же разреза, позволили проследить изменения величин E_h по профилю коры и количественно охарактеризовать параметры геохимических барьеров. Установлено, что в зоне охр величины E_h достигают 570 мВ, в зоне глинистых минералов – 450 мВ, а в зоне выщелоченных серпентинитов всего 270–300 мВ (рис. 2.5).

Таким образом, в зоне охр и в верхней части зоны глинистых минералов образуется двухсторонний геохимический барьер, на котором отлагается железо, поступающее, как сверху, с просачивающимися атмосферными водами, так и снизу, с глеевыми водами. Наличие такого кислородного барьера подтверждается широким распространением в коре выветривания охристо-глинистых образований, в верхней части переходящих в зону структурных охр а еще выше – в горизонт железных конкреций, который в тропических областях нередко образует сплошную железистую корку – *кирасу*.

Изменение окислительных условий вниз по профилю уменьшает интенсивность влияния кислородного барьера на процессы осаждения гидроксидов железа и постепенно, через охристо-глинистые образования, а иногда и с четкой границей, зона охр сменяется зоной глинистых минералов. Уменьшение величины E_h в процессе вертикальной миграции растворов в коре выветривания приводит к образованию слабовосстановительных барьеров, на которых так же могут накапливаться рудные компоненты

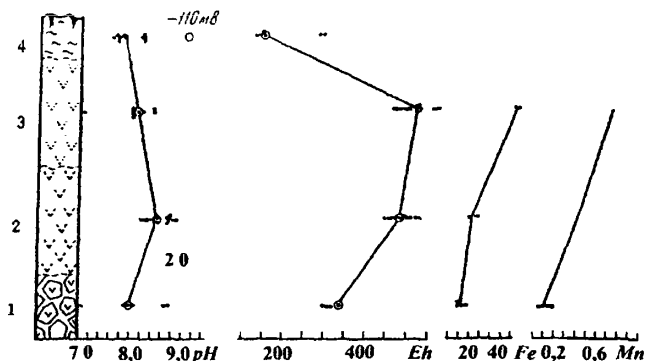


Рис. 2.5. Изменения среднемедианных величин pH, Eh и содержания потенциалзадающих компонентов (в %) в сводном профиле площадной никеленосной коры выветривания Урала:

1 – выщелоченные ультрабазиты, 2 – нонтрониты, 3 – охры, 4 – элювиально-почвенные образования

Восстановительные барьеры особенно характерны для вторично измененных кор выветривания. Так, в пределах Воронежской антеклизы в начале визейского века на приподнятых поверхностях на кислородном барьере были сформированы мощные латеритные коры выветривания. Наступившее вслед погружение региона и трансгрессия моря привели к заболачиванию бокситоносных ландшафтов, смене окислительных условий на восстановительные и соответственно, к изменению минерального состава рудоносных кор и широкому развитию процессов бертьеринизации и сидеритизации [39].

На приподнятых платообразных поверхностях возможно образование зоны охр за счет привноса двухвалентного железа капиллярными водами. В условиях переменного-влажного тропического климата смена влажных и засушливых периодов приводит к изменению направления движения подземных вод. Вертикальная фильтрация вод сверху вниз, характерная для влажного периода, в засушливое время года сменяется движением вод снизу вверх главным образом за счет капиллярного подъема. Величина этого подъема зависит от пористости водовмещающих пород и колеблется

от 0,2 м в крупнозернистых песках до 6–12 м в суглинках и песках. Поднимающиеся капиллярные воды приносят двухвалентное железо, которое выпадает на кислородном барьере. Одновременно с этим происходит обеление, залегающих ниже бокситов. В Индии, в районах Амаркантак и Южный Колхапур на приподнятых базальтовых плато развиты коры выветривания, в профиле которых на белых бокситах залегает мощная зона охр. Поскольку платообразные поверхности приподняты, миграция железа и обеление бокситов возможны только за счет вертикального подъема вод и смены окислительных условий на восстановительные в течение сухих и влажных климатических сезонов [288].

Процессы перераспределения вещества при восходящем движении капиллярных вод широко проявлены в виде гипергенного окремнения в верхней части кор выветривания, сформированных на ультраосновных породах в условиях аридного и переменного влажного субтропического климата [38, 152].

За счет вертикального капиллярного подъема вод может происходить миграция и концентрация золота в зонах окисления колчеданных месторождений. В них в подзоне выщелачивания золото растворяется, образуя комплексы с оксианионами серы, и мигрирует в двух направлениях. Основная масса переносится вниз и осаждается в основании подзоны выщелачивания, формируя главный горизонт обогащения. Часть же золота в результате действия капиллярного подъема мигрирует вверх и осаждается вместе с ярозитом или в охрах железной шляпы на сорбционном барьере, образуя второй максимум содержаний, как показано на рис. 2.6 [286].

Таким образом, кислородные барьеры в определенных климатических условиях могут быть двусторонними и в то же время комплексными, включающими испарительный и сорбционный барьеры.

При интенсивном выветривании большая часть выветрелых продуктов переходит в коллоидное состояние, которое затем раскристаллизовывается во вторичные минералы. И. В. Витовской было доказано, что в зональной коре выветривания серпентинитов гипергенные кристаллические минералы находятся в ассоциации с рентгеноаморфной железо-кремневой фазой, и вместе они составляют для каждой зоны типоморфный минеральный парагенезис

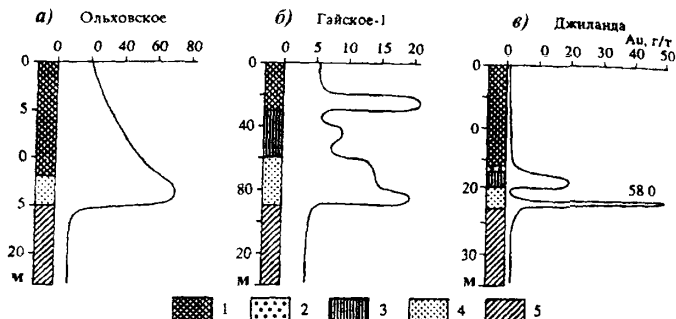


Рис. 2.6. Распределение золота в зонах окисления медных и медно-цинковых месторождений в различных палеоклиматических областях Урала: а) гумидной, б) семиаридной, в) аридной.

1–3 – подзона окисленных руд: 1 железная шляпа, 2 горизонт опала, 3 горизонт кварц-ярозита, 4 – подзона выщелачивания 5 – подзона вторичного сульфидного обогащения

При изучении продуктов древней площадной коры выветривания на Кемпирсайском ультрабазитовом массиве ею установлено, что содержание рентгеноаморфных минеральных образований закономерно увеличивается вверх по разрезу от 5–6 процентов в зоне керолитизации до 50–55 в зоне охр. При этом изменяется состав рентгеноаморфной фазы: отношение атомного количества кремния к железу уменьшается от 7 до 0,1 [60].

Кристаллизация гелей приводит к резкому падению содержания никеля, который переходит в раствор, мигрирует и может отлагаться в нижних частях профиля коры выветривания в виде прожилков никелевых силикатов.

Особенно интенсивно отложение происходит в контактово-карстовых корах выветривания вблизи карбонатных пород, контактирующих с ультрабазитами, или вмещающих выветрелые продукты карстового выполнения. Карбонатные породы создают щелочной барьер, на котором накапливаются силикатно-никелевые руды инфильтрационного генезиса, представленные пекораитом (гарниеритом), непуитом и магнезиально-никелевыми силикатами. Среднее содержание никеля в таких рудах составляют 10–15%, достигая в отдельных минералах 35–50%. Силикатно-никелевые руды, обра

зовавшиеся на щелочном карбонатном барьере известны на многих отечественных и зарубежных месторождениях (Средний Урал, Новая Каледония и др.).

Щелочной барьер может возникать не только вблизи контакта с карбонатными породами. Атмосферные осадки, фильтруясь через толщу коры выветривания и взаимодействуя с ней, изменяют свой химический состав. Содержание магния изменяется от 5 мг/л в зоне охр до 50 мг/л в зоне дезинтегрированных ультрабазитов, достигая нередко 120–150 мг/л. Величины pH в зоне охр составляют 6,4, а в дезинтегрированных серпентинитах возрастают до 8,7, образуя щелочной барьер, на котором также могут образовываться никелевые силикаты.

На щелочном барьере также происходит отложение карбонатов магния и в нижней части профиля коры выветривания на ультрабазитах формируется магнезитовый горизонт. Такие горизонты широко распространены в корах выветривания ультраосновных пород на Урале и на Кубе и нередко имеют промышленное значение.

При наличии сульфидной минерализации в исходных породах, в линейно-контактных корах выветривания могут образовываться комплексные кислые и испарительные геохимические барьеры. Характерные примеры таких барьеров изучены на Черемшанском месторождении в Верхне-Уфалейском районе.

Линейные и контактово-карстовые коры выветривания сформированы там по контакту серпентинитов с углистыми кварц-серпичитовыми сланцами и мраморизованными известняками. Сланцы обогащены пиритом. Окисление его в приповерхностной зоне приводило к сернокислотному выветриванию и разложению сланцев до темно-серых, местами черных глин. Величины pH, замеренные в этих глинах, изменялись от 2,4 до 3,1, а Eh составляло 650 мВ, что свидетельствует о наличии комплексного кислого кислородного барьера, который в засушливое время года сочетается с испарительным барьером. Перешедшие в раствор в результате сернокислотного выветривания компоненты отлагаются на испарительном барьере в форме сульфатов железа, магния и никеля. Последние, представленные моренозитом, образуются не только на поверхности выветрелых продуктов, но и содержатся в больших количествах в темно-серых глинах. Эти глины являют

ся высококачественной никелевой рудой с содержанием никеля до 2–3% и имеют промышленное значение.

Во влажные периоды часть никеля может снова переходить в раствор и мигрировать в карстовые депрессии, отлагаясь там на щелочном барьере по контакту карстовых алевритов и вмещающих карбонатных пород в форме никелевых силикатов.

Поскольку кора выветривания является биокосной системой, органическое вещество имеет важное значение как при формировании профиля коры, так и в процессах миграции и концентрации рудных компонентов. При воздействии органических кислот на различные горные породы и минералы в растворе образуются устойчивые органические комплексы с железом, алюминием, никелем и другими элементами. Исследования в районах никеленосных кор выветривания Урала показали, что в зоне гипергенеза никель в значительной степени мигрирует в форме никельорганических соединений. При разрушении органического вещества или его трансформации никель выпадает из раствора и образуются тонкие пластовые тела или линзы никелевых руд, обязанные своим происхождением биогеохимическому барьеру.

Уменьшение интенсивности биогенной миграции характерно также для железа и некоторых других элементов за счет концентрации их в телах микроорганизмов. Реликты железобактерии *Gallionella* и *Toxothrix* установлены Ф. В. Чухровым в зонах охр в корях выветривания ультрабазитов на Кубе и Южном Урале. Помимо того, что эти бактерии накапливают железо, они способствуют также быстрому окислению железа при смене восстановительных условий на окислительные, в результате чего образуется ферригидрит, который затем переходит в гематит [361]. Таким образом, формирование зоны охр в коре выветривания нередко происходит на комплексном кислородном и биогеохимическом барьере.

Приведенные выше данные показывают, что несмотря на общую приуроченность кор выветривания к окислительным условиям, характерным для приповерхностной части литосферы, перераспределение и отложение рудного вещества в экзогенных рудообразующих системах происходит на различных, в большинстве случаев комплексных геохимических барьерах

2 4 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ КАК ФАКТОР ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОМ ВЫВЕТРИВАНИИ

Впервые сернокислотное выветривание в истории Земли, по мнению В. Г. Прохорова, было связано с появлением кислородредуцирующих организмов и становлением кислородной атмосферы. В это время наступает эпоха бурного окисления троилита и развитие глобальных сернокислотных ландшафтов ("Очерки исторической геохимии серы"). По мнению многих исследователей (В. В. Аршинов (1916), С. В. Обручев (1917), А. Е. Ферсман (1922), О. М. Аншелес (1927), Л. В. Пустовалов (1933), А. Д. Архангельский (1933, 1937), Ю. К. Горецкий (1947, 1960)), с этим же процессом, проходившим в палеозойское время, связывается образование некоторых типов бокситовых месторождений.

Основные положения сернокислотной теории происхождения бокситов включают: окисление сульфидов с образованием H_2SO_4 , воздействие ее на каолиновое ядро, вынос глинозема и осаждение его на карбонатных породах [90, 91].

С открытием А. И. Перельманом геохимических барьеров стало возможным объяснять многие аномальные концентрации (месторождения) химических элементов в зоне гипергенеза, в том числе и высокоглиноземных образований [217].

Сернокислотное выветривание различных геологических эпох диагностируется по присутствию минеральных ассоциаций, состав которых определяется типом геохимических барьеров, возникающих на пути сернокислых растворов, обогащенных Al и Si [213].

Сернокислотные процессы широко проявляются и в современных природных ландшафтах. Особенно они активизируются в результате производственной деятельности человека: вывод в зону аэрации при карьерной эксплуатации колчеданных месторождений, добыче и переработке горючих сланцев, угля, строительстве инженерных коммуникаций (трубопроводов) в пиритсодержащих глинистых породах и т. д. Поэтому в последние десятилетия их изучение стало актуальным в таком научном направлении как геохимия техногенеза.

Необходимо подчеркнуть, что экспериментальные исследования по кинетике химических реакций сернокислотного выветрива-

ния, включающие изучение природных объектов, проводились многими учеными [299–301, 419 и т. д.]. Широко известны также фундаментальные труды по минералогии зон окисления колчеданных руд [289, 374].

В настоящей работе поставлена задача охарактеризовать минеральные парагенезисы, возникающие в результате сернокислотного выветривания на основных геохимических барьерах: испарительном и щелочном. Причем, этот процесс в изучаемом регионе, начавшись в среднем плейстоцене, продолжается и поныне. Кроме того, мы попытались сопоставить его с аналогичным по типу выветривания, но по возрасту считавшегося раннекаменноугольным, и с которым связывалось образование Подмосковных бокситов [329]

Рассмотрим следующие примеры сернокислотного выветривания, имевших место в Поволжском регионе:

- современные источники сернокислых растворов;
- локальные скопления сульфатных минералов Al и Ca вокруг карбонатных конкреций, залегающих среди пиритсодержащих глинистых пород J_2 возраста;
- высокоглиноземные образования гетит-аллофан-гиббситового состава в местах выходов карбонатных пород C_{2-3} возраста, окруженных пиритсодержащими юрскими глинами.

Третий пример: гетит-аллофан-гиббситовая минеральная ассоциация сформировалась в среднем плейстоцене; второй: сульфаты кальция и алюминия, возможно, могли образовываться от среднего плейстоцена по настоящее время; первый: современная ассоциация связана с действующими сернокислотными источниками.

Все объекты на территории Нижнего Поволжья (Саратовская и Волгоградская области) приурочены к областям проявления в новейший этап интенсивных (до +90U м) локальных поднятий.

Значительные по размерам скопления гетита, аллофана, гиббсита приурочены к сводовой части одной из брахиантиклинальных структур (Жирновско-Бахметьевская), входящей в систему Доно-Медведицких дислокаций. Карбонатные породы прослеживаются на поверхности в промоинах, руслах рек и в карьерах по добыче строительного камня. Участками они перекрыты маломощными (1–20 м), с песчаными отложениями средней юры (байосс) или чет-

вертичными суглинками. Характер их контактов с карбонатными породами C_2 возраста подчеркивают форму и ориентировку ядер брахиантиклинальных структур, формирование которых связано с новейшим (с позднего олигоцена) этапом тектогенеза на юго-востоке Русской платформы [358].

В результате тектонических поднятий карбонатных пород на поверхность вышли сформированные в раннем мезозое разнообразные по морфологии карстовые формы (воронки, поноры, колодцы). Часть из них претерпела переформирование в четвертичное время. Оно проявилось в обрушении перекрывающих осадочных пород (J_2), заполнении четвертичными суглинками, частичным послойным выщелачиванием карбонатов, с образованием карбонатной (доломитовой) муки [47]. Взаимоотношение высокоглиноземных минералов с самими карстовыми формами и с их заполнением (глины юры, четвертичные суглинки, карбонатная мука) подтверждает их четвертичный, а не как нами первоначально предполагалось, раннемезозойский возраст [51].

Локальные скопления высокоглиноземных минералов обнаруживаются вокруг карбонатных конкреций (сидерит, глинистый известняк), залегающих среди бат-келловейских песчано-глинистых пород, а также на склонах водотоков вблизи уреза воды сернокислых источников.

Диагностика минералов выполнена по данным термического (В. Семенова), рентгеновского (Н. Чаплынская), химического (И. Гудошникова) и электронно-микроскопического (Н. Суетнова) анализов. Взаимоотношение минералов изучалось в шлифах, иммерсии (А. Черняева) и с помощью рентгеновского микроанализатора "Superprobe-733" и энерго-дисперсионной приставки "Link system" (Ф. А. Киреев, Москва).

1. Сернокислотное выветривание начинается при выпадении атмосферных осадков на участках близ поверхностного (или на поверхности) залегания пиритсодержащих юрских глинистых пород. Фильтруясь через них породы, осадки изменяют химический состав и кислотность за счет окисления сульфидов при участии тионовых бактерий (*Ithiobacillus ferrooxidans*, *Th. thiooxidans* и др.) При окислении сульфидов (пирит, марказит) образуется свободная H_2SO_4 . Как известно, окисление пирита зависит не только от концентрации растворенных веществ и парциального давления O_2

но и от микроорганизмов [429, 430]. Растворы, насыщенные серной кислотой, воздействуют на каолинит-монтмориillonит – гидрослюдистые глины J₂ возраста – и выщелачивают из них Al и Si. Механизм перехода Al в подвижное состояние многократно доказан как в природных, так и в лабораторных условиях [123, 300, 344]. Этот опыт нами был повторен в лабораторных условиях. Содержание Al в пробах воды, взаимодействующей с пиритизированными глинистыми породами, возрастало в сотни раз. Реакция в присутствии бактерий через 10 суток при температуре 20°C протекала бурно и сопровождалась интенсивным выделением пузырьков газа.

На первоначальном этапе (инфильтрационном) содержание Si в растворах было незначительным. Это подтверждается тем, что на поверхности карбонатных конкреций, формируется следующий комплекс минералов: гипс, алуinit, алюминит, базалуинит, т. е. только сульфатные формы Al и Ca. Такой минерал как аллофан, подтверждающий наличие высоких концентраций Si в растворе, не встречен. Карбонатные конкреции являются локальным щелочным геохимическим барьером (тип D1). Присутствие пирита в глинах резко сокращается (по нему развиваются псевдоморфозы лимонита). Так, например, состав тяжелой фракции из образцов, отобранных в скважинах с глубины 100 м, практически до 100% представлен пиритом. В пробах, отобранных из обнажений, его содержание резко сокращается (1–10%), и тяжелая фракция в основном сложена лимонитом. Здесь также образуется ярозит. Среди глин очень часто отмечаются отдельные кристаллы или тонко зернистые прожилки и примазки гипса.

Характеристике новообразований на карбонатных конкрециях в пиритсодержащих глинистых породах посвящен ряд публикаций, например, [165]. Первая находка базалуинита в СССР была сделана именно этим автором на Керченском полуострове среди сарматских глин, содержащих карбонатные конкреции.

Мы наблюдали следующую закономерность: на сидеритовых конкрециях образовался алуinit, на глинисто-карбонатных – алюминит и гипс, с подчиненным количеством базалуинита. Но, вполне вероятно, что не состав конкреций, определял выявленный парагенезис, а продолжительность и время их образования, климатические условия и минеральный состав вмещающих глинистых пород. Гидрослюдистые глины разрушались под действием H₂SO₄,

и калий попадал в раствор, что и приводило к образованию алунита и ярозита (обн. 79, ст. Сиротинская).

Соотношение между алюминитом и базалюминитом, как правило, всегда в пользу первого. Тем более, что базалюминит метастабилен во всем диапазоне pH растворов, а оба метастабильны по отношению к алуниту [419]. Следовательно, присутствие только алунита, может предполагать более ранний этап его образования, в сравнении с теми случаями, где обнаруживаются только алюминит и базалюминит.

II. При выходе просачивающихся вод на поверхность в виде родников вблизи них формируется уже другой минеральный парагенезис.

Такой источник изучен в Волгоградской области (р. Дон у ст. Сиротинская). Химический состав вод: кислые, сульфатные, кальциево-магниевого, с минерализацией 2–3,8 г/л, содержащие (в мг/л) SO_4 – 2253–4196, pH от 3,3 до 4,1. Помимо Ca (810) и Mg (до 240) присутствует Al (131–497), составляющий 30–60% общего содержания катионов и кремниевая кислота (81,2) [55]. Наши повторные определения Al из пробы воды этого источника – 200 мг/л. Она настолько токсична, что в ручье наблюдаются многочисленные скопления погибших лягушат.

У кислых источников при отсутствии карбонатных пород и при засушливом климате на испарительном геохимическом барьере (типа F1), образуются новые минеральные парагенезисы, представленные в основном различными квасцами [248]. Корочки минералов в виде пленок и выцветов присутствуют повсеместно на поверхности склонов обнажающихся пород, а также посторонних предметах (бытовой мусор, ветки и т. д.).

Среди минералов обнаружены: натриевые квасцы, тамаругит, пиккерингит, эпсомит, гипс. Недостаточно надежно установлен старкиит, алунит и минерал состава $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$ – они определены только по отдельным рефлексам на рентгенограмме.

Натриевые квасцы (синонимы: сольфаторит, сода алюминиевая, алюминиевые квасцы) – $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Все квасцы встречаются только как продукты испарения в засушливых областях или местах, защищенных от влаги, в виде налетов и выполнения трещин в глинистых породах, содержащих пирит или марказит. Термин *натриевые квасцы* применяется для обозначения искусственного соединения с кубической сингонией, местонахождений в природе кото-

рых, практически, неизвестно [109]. Из-за легкой потери части кристаллизационной воды он переходит в мендоцит $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ а затем в тамаругит $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Поиски сведений о достоверных находках натриевых квасцов в природных условиях, помимо нескольких устных сообщений, дали весьма ограниченный результат. Лишь в работе [419] удалось найти ссылку на van Breenen [436], который наблюдал натриевые квасцы совместно с другими минералами в выцвстах, образующихся во время сухого сезона на кислых сульфатных почвах Таиланда.

По этой причине нами приводятся все материалы, которые позволили уверенно диагностировать природные натриевые квасцы [48, 49].

Под бинокляром они представлены бесцветными, спутанно-волокнистыми и радиально-лучистыми агрегатами. Показатель преломления N равен 1,478 (для искусственного соединения 1 439). Возможно что такая разница обусловлена присутствием тамаругита ($N = 1,48$).

Сравнение рентгенографических характеристик искусственно-го минерала с природным показало их хорошую сопоставимость (табл. 2.2).

Результаты электронно-зондового изучения всех морфологических форм, встреченных в исследованных образцах дали основание

Таблица 2 2

Рентгенограмма Na квасцов (1 – искусственный, по В. И. Михееву, 1957; обр. 80/2 – природный, из корочки ст. Сиротинская)

№	1		80/2	№	1		80/2
	1	d/n	d/n		1	d/n	d/n
1	10	4,23	4,23	10	2	2,32	231
2	5	3,98	3,97	11	2	2,19	2,19
3	7	3,65	3,66	12	1	2,04	2,05
4	1	3,15	3,16	13	3	1,90	1,905
5	1	3,05	3,03	14	2	1,82	
6	1	2,90	2,90	15	2	1,75	1,759
7	2	2,72	2,71	16	2	1,69	1,704
8	1	2,60		17	4	1,62	1,625
9	2	2,47		18	2	1,50	1,508

отнести к природным Na квасцам образования, напоминающие отдельные ограниченные бокалы с отверстиями в их вершинах (рис. 2.7). По форме кристаллов с высокой степенью вероятности они могут быть отнесены к минералам кубической сингонии. Известно, что Na квасцы, полученные искусственным путем, имеют октаэдрический облик, близкий к формам изображенных на фото. Мысленное продолжение их граней к вершинам, отсутствующих из-за выемок, позволяет представить одну из вершин октаэдра. Вторая вершина не проявлена, этой частью минерал при крепится к субстрату.

Химический состав бокаловидных кристаллов соответствует Na квасцам и подтверждается четкими рефлексамии Na, Al, S на энерго-дисперсионной спектрограмме (ЭДС) (рис. 2.8). Рефлексы Na, Al, S – подтверждают натриевый состав алюминиевых квасцов



Рис. 2.7. Фотография с рентгеновского электронного микроскопа (РЭМ) высокоглиноземных образований аллофан-гипсовитового состава:

отдельные кристаллы Na квасцов бокаловидного облика с отверстиями в центре вершин (увеличение $\times 780$)

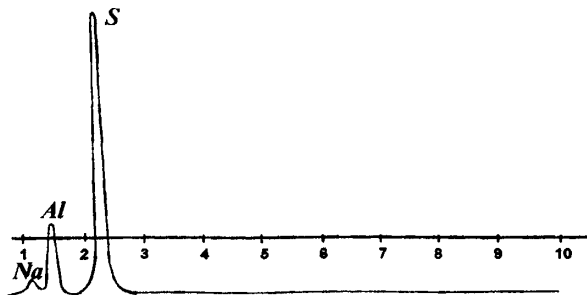


Рис. 2.8. Рефлексы Na, Al, S на ЭДС рентгеновского характеристического излучения со всего поля (см. рис. 2.7)

Тамаругит $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определен в образце по рентгеновским характеристикам, близким к алюминисовой соде. Наличие на рентгенограмме в области малых углов слабого отражения $d = 12,63 \text{ \AA}$, характерного для тамаругита, подтверждает его присутствие. Близость двух рефлексов с $d = 4,22 \text{ \AA}$ (интенсивность 100 баллов) и $d = 4,21 \text{ \AA}$ (интенсивность 80 баллов), характерных для тамаругита и одного отражения $d = 4,24 \text{ \AA}$, которое при медленной съемке ($1/4^\circ$ в минуту) четко фиксируется, также дает основание считать вполне возможным присутствие в образце алюминисовой соды.

Тамаругит моноклинной сингонии. Облик кристаллов таблитчатый по (010) или короткопризматический по (001), встречается

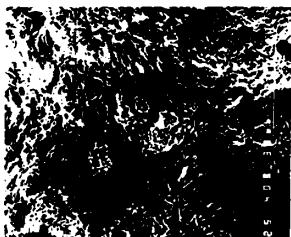


Рис. 2.9. Фотография с РЭМ высокоглиноземных образований аллофангиббитового состава (увеличение $\times 40$)

также в виде волокнистых или скрытокристаллических масс [33]. Этому облику наиболее соответствуют минеральные скопления, отображенные на двух фотографиях. При малом увеличении (рис. 2.9) тамаругит представляет собой землистые образования, не имеющие ярко выраженных кристаллических форм (центральная часть фото). При более высоком увеличении этого же участка об-

разца (рис. 2.10) хорошо просматривается листоватая форма отдельных кристаллов, собранных в комковатые агрегаты. Энергодисперсионный спектр из них подтверждает аналогичный с натриевыми квасцами химический состав Na, Al, S. Очень слабые рефлексы Si, K, Ca, Mn и Fe обусловлены присутствием глинистых минералов и гидроксидов Fe и Mn, наблюдаемых под бинокуляром.

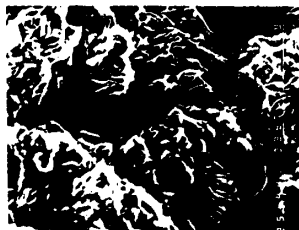


Рис. 2.10. Фотография с РЭМ высокоглиноземных образований аллофангиббитового состава (увеличение $\times 440$): кристаллы тамаругита (пластинчатые формы) центральная часть поля с рис. 2.9

Скопления минералов квасцов, центральная часть снимка – зем-
листая разность (I), которая определена как тамаругит, в других
частях гнезда игольчатых, с расширяющихся у основания крис-
таллов пиккерингита (II). Старки-
ит (III) – диагностирован только на
основании морфологических при-
знаков: волосовидные, спутанные
кристаллы.

Минерал *пиккерингит*
 $MgAl_3(SO_4)_2 \cdot 22H_2O$, магнезиаль-
ные квасцы, по облику они иголь-
чатые по (001); хорошо образован-
ные кристаллы очень редки [92].
Присутствие минерала установле-
но на растровых электронно-мик-
роскопических снимках (рис. 2.11).
На них пиккерингит образует харак-
терные скопления сильно удлинен-
ных кристаллов, размерами ~ 10 микрон, имеющих ребристую по
верхность. Толщина их неодинакова, постепенно уменьшающаяся



Рис. 2.11. Фотография с РЭМ (увеличение $\times 100$) высокоглино-
земных образований аллофан-
гипбситового состава:

деталь фото (рис. 2.9 – верхняя
часть): пиккерингит (II), старки
ит (III)



Рис. 2.12. Фотография с РЭМ (увеличение $\times 600$) высокоглино-
земных образований аллофан-
гипбситового состава:

бочковидные, дырчатые кристал-
лы эпсомита (I), иглообразные
кристаллы пиккерингита (II) и бо-
каловидные кристаллы с отверсти-
ями в верхней части натриевых
квасцов (III – правый нижний
угол)

ся от прикрепленного конца до иг-
лообразной вершины. Они
напоминают собой листья пальмы
каждый кристалл в утолщенной ча-
сти имеет полуовальную форму. Их
химический состав по ЭДС Mg
 Al и S .

Эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, ромби-
ческой сингонии, так же как и пик-
керингит, выявлен на растровых
электронно-микроскопических
снимках по характерным образова-
ниям: дырчатые ромбоздрические
пластинки с ясной спайностью, со-
бранные в бокаловидные формы
(рис. 2.12). Аналогичная форма кри-
сталлов установлена Б. И. Сребро-
дольским [302]. Он наблюдал скоп

ления эпсомита в виде отдельных бокальчиков, иногда дырчатых. Химический состав кристаллов по данным ЭДС: Mg и S.

Старкиит $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, моноклинной сингонии [193]. Присутствие данного минерала вполне вероятно, так как эпсомит легко обезвоживается на воздухе в обычных условиях и переходит в шестиводную соль (гексагидрит) [109]. Вполне логично ожидать и появление пятиводной соли (пентагидрит) и четырехводной – старкиита. Для последнего характерны спутанно-волокнистые скопления [374], которые видны на растровых электронно-микроскопических снимках (см. рис. 2.9, 2.10). Их химический состав Mg и S определен по ЭДС, снятого со всего поля снимка.

$\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$ – минерал без названия (ASTM от 21 до 370). Установлен по нескольким рефлексам на рентгенограмме $d_{\text{вст.испр}} = 6,81$ и $6,44 \text{ \AA}$. На ЭДС рентгеновского характеристического излучения с участка, содержащего кристаллы пиккерингита, прослеживается слабый пик фосфора, вероятно, входящего именно в этот минерал. Более полной информации о нем мы не располагаем.

Алунит $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ – тригональной сингонии. Этот минерал, так же как и квасцы (без подразделения), на данном объекте впервые были отмечены В. С. Васильевым и М. Г. Кондратьевой [55]. Он не образует значительных скоплений и определен только по данным рентгеновского анализа. Из приводимых главных линии для алунита на рентгенограммах: 2,970; 1,891; 1,738 [196], по нашим данным только две: 4,93 и $2,96 \text{ \AA}$ могут указывать на его присутствие. Этот минерал в данном районе чаще встречается вокруг карбонатных конкреций из глинистых толщ.

Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в незначительном количестве установлен на растровых электронно-микроскопических снимках в виде отдельных удлиненных кристаллов, химический состав которых по ЭДС – Ca и S.

Таким образом, в природных условиях на испарительном геохимическом барьере – F1 с высокой степенью надежности обнаружены натриевые квасцы и другие типичные для него минералы.

III. При дальнейшем движении больших объемов растворов и в случае достижения ими карбонатных пород формируются более крупные по масштабам и видовому составу скопления высокоглиноземных минералов, бокситы тульского типа [42] хемалиты [194]

Все известные местонахождения хемалитов (бокситов тульского типа) связаны с карбонатными породами. Взаимодействие кислых сульфатных вод, содержащих аномальные концентрации Al и Si, с карбонатами (щелочной геохимический барьер типа D₁ и кислый E₃), приводит к формированию гетит-аллофан-гиббситовой минеральной ассоциации.

Большой интерес такие кислые источники (и даже речки) представляют собой как одно из доказательств вероятного механизма образования высокоглиноземных скоплений гетит-аллофан-гиббситового состава. Они известны в целом ряде регионов и с ними связывались определенные надежды на алюминиевое сырье (бокситы). Особенно наглядно это проявилось с подмосковными бокситами, история поисков которых насчитывала многие десятки лет [22, 195]. Близкая по сюжету ситуация складывалась и с аллофан-гиббситовыми образованиями, найденными в Сибири [345–346] и Поволжье [50, 51].

В Поволжье такая минеральная ассоциация установлена в районе г. Жирновска, Волгоградской области. Ее возраст позднее, с учетом анализа неотектонической истории региона и палинологической находки, определен как средний плейстоцен [48]. По механизму образования она является инфильтрационно-хемогенно-метасоматической и локализована в при контактовой зоне известняков C₂₋₃, с перекрывающими их песками байосса или Q суглинками (хорошо проницаемыми породами). Вниз по разрезу наблюдается быстрое (2–5 м) изменение интенсивности и характера замещения известняков высокоглиноземными минералами.

Их состав весьма разнообразен. На первом этапе взаимодействия сильнокислых (pH < 4) вод с известняками появляются гипс, базальюминит, фельшебаниит, metabазальюминит, паральюминит, алюминит.

При снижении кислотности растворов (pH > 5,7) образуются гиббсит, аллофан, галлуазит, гетит. Затем при дальнейшем возрастании pH до 6,5–8,5 идет формирование алюмогидрокальцита, нордстрандита и бемита.

Макроскопически высокоглиноземные образования представлены землистой, рыхлой массой гетит-аллофан-гиббситового состава, светло-серого, реже белого или охристого цвета, с многочисленными включениями в виде отдельных гнезд, прожилками, линзами белого цвета, состоящими из аллофана и гиббсита. Вниз по разрезу

наблюдается сравнительно быстрое изменение интенсивности и характера локального замещения карбонатных пород высокоглиноземными минералами. Это позволило выделить две зоны: верхнюю – зону сплошных “руд” мощностью от десятков см до 2,2 м и нижнюю – прожилково-линзовидную. Общая мощность зон переработки, наблюдаемая в карьере, изменяется от 3 до 8 м

Иногда в них отмечается псевдообломочная текстура, чаще слоистая, подчеркиваемая как цветом слагающих минералов, так и составом. Особенно четко слоистость контролируется линзовидными скоплениями водяно-прозрачного гипса, ориентированными согласно первичной слоистости карбонатных пород.

Охарактеризовать взаимоотношения всех перечисленных минералов не представляется возможным остановимся только на галлуазите [52].

Галлуазит – относительно редкий по встречаемости минерал. Он, как правило, тесно связан с аллофаном, за счет частичной, а в ряде случаев и полной раскристаллизации которого он образуется.

Рентгеновский анализ показал, что имеются две его разновидности: $10\text{\AA}$ – галлуазит и $7\text{\AA}$ – метagalлуазит (обезвоженная разновидность).

Изучение в иммерсионных препаратах показателей преломления образцов содержащих аллофан и галлуазит позволило установить следующие варианты взаимоотношений этих двух минералов

- мономинеральные скопления галлуазита (очень редки);
- в основной массе галлуазитового состава присутствуют обломки аллофана;
- отдельные, разобщенные между собой зерна аллофана галлуазита и гиббсита;
- частичная раскристаллизация аллофана в галлуазит (очень часто);
- пленки аллофана с галлуазитом покрывают кристаллы гиббсита.

В шлифах отмечены и другие особенности

- в основной массе, сложенной гиббситом, по трещинам развивается аллофан, частично раскристаллизованный в галлуазит;
- слабо раскристаллизованный галлуазит, в основной массе которого содержатся отдельные глинистые чешуйки неопределенного состава;

- по галлуазиту в трещинах развивается скрь то кристал тичес кий гиббсит, корродирующий галлуазит.

Обнаружен весьма интересный факт, показывающий насколько быстро, всего лишь в течение несколько часов, может идти процесс перекристаллизации аллофана в галлуазит. Иногда на стенках по трещинам известняков присутствует пушистый налёт белого цвета. Он образуется за счет испарения поровых растворов поступающих по капиллярам. Состав этих образований следующий: в основной мас се сложной тонкодисперсным карбонатом различаются зерна аллофана частично раскристаллизованного в галлуазит.

С помощью рентгеновского микроанализатора и энергодисперсионной приставки более детально изучено взаимоотношение между аллофаном и галлуазитом. На фотографиях отчетливо прослеживаются следующие стадии галлуазитизации аллофана. При этом необходимо подчеркнуть одновременное существование на суб микроскопическом уровне (первые микроны), самых разнообраз ных по степени перекристаллизации глобул аллофана, а также гиббсита, галлуазита, алюмогидро- кальцита и других минералов.

Размеры глобул аллофана изменяются от долей микронов, в этих случаях они образуют отдельные скопления, создающих “икряную” структуру (правый, верхний угол, рис. 2.13), до 0,1–0,2 и более микрон. Причем, видно, что крупные глобулы состоят из более мелких, что создает четко выраженную бугорчатую поверхность последних (рис. 2.14). Последовательность раскристаллизации аллофана начинается с образования сахаровидного облика поверхности глобул (рис. 2.15), затем она становится губчатой, но в центре глобул сохраняется массив ный облик (рис. 2.16) – срез глобулы в центре снимка (5) Затем

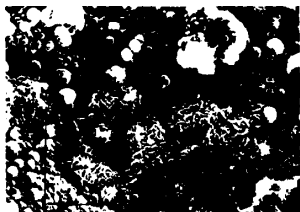


Рис. 2.13. Фотография с РЭМ высокоглиноземных образова ний аллофангиббситового со- состава:

общее поле снимка с различной степенью перекристаллизации аллофана: от неизмененных глобул (1), пещеристых (2), до полностью перешедших в трубчатые кристаллы галлуазита (3), собранные в агрегаты. В правой верхней части снимка очень мелкие глобулы аллофана, образуют “икряную” структуру, размеры 0,1–0,2 микрона (увеличение $\times 1500$)



Рис. 2.14. Фотография с РЭМ высокоглиноземных образований аллофангипбситового состава:

глобулы аллофана, состоят из более мелких агрегатов; видна бугорчатая поверхность глобул (увеличение $\times 5400$)

верхностей. Они изгибаются, некоторые с пережимами и утолщениями. Вероятно, что такая форма кристаллов обусловлена достаточно высокой неупорядоченностью кристаллической структуры “материнского субстрата” – аллофана.

Практически близкий химический состав аллофана и галлуазита по кремнию и алюминию однозначно подтверждают данные во семнадцати энергодисперсионных спектров, как из отдельных точек анализируемых образцов (кристаллов), так и по всему полю их развития.

Таким образом, образование галлуазитов происходит за счет раскристаллизации аллофанов, которые, в свою очередь, образуются из алюмокремниевых гелей. Переход в галлуазит осуществляется постепенно через несколько стадий, морфологически четко проявленных в характерных изменениях. Полученные результаты показывают, что раскристаллизация может происходить очень быстро, в течение нескольких часов

степень изменения глобулы возрастает, что приводит к увеличению внутриглобульного перового пространства, создающего губчатый облик всей глобулы (см. рис. 2.16, верхняя часть от центра снимка). Завершаются эти преобразования скоплениями разноориентированных, укороченных трубочек (см. рис. 2.13, центральная часть (3)), сохраняющих первичные контуры расположения глобул неизмененного аллофана. На фотографиях видно, что трубочки галлуазита не имеют ровных по



Рис. 2.15. Фотография с РЭМ высокоглиноземных образований аллофангипбситового состава:

первая стадия раскристаллизации аллофана, глобулы аллофана на поверхности приобретают сахаровидный облик (увеличение $\times 3000$)

Одновременное нахождение нескольких морфологических генераций одних и тех же минералов, таких как аллофан и различных модификаций галлуазита ($10\text{\AA}$ и $7\text{\AA}$), позволяют сделать вывод о существовании локальных условий минералообразования на субмикроскопическом уровне. Об этом же может свидетельствовать большее разнообразие взаимоотношений минералов.

Хорошая сопоставимость по морфологии и характеру взаимоотношений аллофана и галлуазита во всех исследованных образцах, в том числе и современном "пушистом налете", с учетом

маловероятной сохранности аллофана в образованиях мезозойского возраста [358, 360], дают основание высказать предположение об их четвертичном возрасте. Этот вывод вполне увязывается с историей формирования Доно-Медведицких дислокаций, где они распространены, а также с палинологическими данными [48]

Близость минерального, химического составов высокоглиноземных образований Поволжья с Подмосковными бокситами обусловлена общим механизмом и временем их формирования в кайнозой. Именно этим и обусловлены отрицательные результаты многолетних поисков промышленных месторождений данного типа в указанных регионах.

В представленном материале проиллюстрирована и подтверждена основополагающая роль геохимических барьеров в формировании специфических минеральных ассоциаций при процессах сернокислотного выветривания



Рис. 2.16. Фотография с РЭМ высокоглиноземных образований аллофангипбситового состава:

вторая стадия раскристаллизации аллофана, глобулы аллофана приобретают губчатую структуру; некоторые глобулы в центре еще не изменены, что подчеркивается ее гладкой поверхностью на сколе (увеличение $n \cdot 4000$)

2 5 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ И ГЛУБИННОЙ ЗОНАХ ГИПЕРГЕНЕЗА

В настоящее время выделяют приповерхностную и глубинную зоны гипергенеза, или как части их – приповерхностную и глубинную зоны окисления [27, 28, 348–353, 363]. А. И. Перельман рассматривал зону гипергенеза как часть земной коры, где господствуют низкие температуры и давления. Таким образом, процессы, происходящие в зоне гипергенеза, он прямо противопоставлял гипогенным процессам, протекающим при высоких температурах и давлениях. Глубинная зона гипергенеза по физико-химическим параметрам является переходной частью земной коры между приповерхностной зоной гипергенеза и гипогенной зоной. В ряде случаев некоторые физико-химические параметры ее аналогичны физико-химическим параметрам гипогенной системы, в то время как другие (состав растворенных газов, минерализация подземных вод изотопный состав и т. п.) типичны для зоны гипергенеза.

Поскольку глубинная зона гипергенеза представляет новую область, которая недостаточно охарактеризована в геологической литературе, остановимся на её описании подробнее.

Глубинная зона гипергенеза располагается ниже площадной глинистой коры выветривания или приповерхностной зоны гипергенеза рудных месторождений. Она формируется в среде, близкой к нейтральной, щелочной и сильно щелочной (pH от 8,5 до 12 и более), при повышенной температуре (от 20 до 115°C и выше). Подземные воды в этой зоне характеризуются повышенным содержанием хлора и имеют хлоридно-натриевый состав, иногда хлоридно-кальциевый, и содержат растворенные газы атмосферного происхождения.

Формирование минерало-геохимического профиля в вертикальном разрезе зоны гипергенеза связано с образованием гидродинамической зональности подземной гидросферы, существовавшей в прежние времена или наблюдаемой в настоящее время. Современная глинистая кора выветривания и приповерхностная зона окисления образуются в пределах зоны аэрации и в верхней части зоны активного водного обмена где просачиваются подземные воды

содержащие свободный растворенный кислород и имеющие высокий окислительный потенциал. Взаимодействуя с органическим веществом, сульфидами и другими минералами, содержащими химические элементы переменной валентности в низшей степени окисления, эти воды, просачиваясь вниз, постепенно расходуют растворенный кислород, приобретая восстановительные свойства. В условиях с низким окислительно-восстановительным потенциалом и почти нейтральным pH ниже зоны окисления на восстановительном барьере формируется зона цементации сульфидных месторождений, или зона урановых черней на урановых месторождениях и рудопоявлениях. Так в самых общих чертах можно обрисовать формирование приповерхностной зоны гипергенеза. Подобные условия возникают обычно в верхних частях зоны активного водного обмена, а глубже, в средних и нижних частях зоны активного водного обмена, развиваются процессы глубинного гипергенеза – гидратация и растворение минералов, сорбционно-обменные реакции, перетложение минерального и органического вещества или формирование новых минеральных ассоциаций глубинного гипергенеза.

При длительных односторонних окислительных процессах в достаточно водопроницаемых структурах зона окисления иногда достигает средних и нижних частей зоны активного водного обмена и даже верхних или средних частей зоны замедленного водного обмена. Ее и следует называть зоной глубинного окисления, так как она формируется в условиях глубинной циркуляции подземных вод, в физико-химической обстановке коренным образом отличающейся от приповерхностной. Формирование глубинной зоны окисления в самых нижних её частях иногда может идти в близких к нейтральным условиям. Однако в большей части ее развитие глубинной зоны окисления происходит преимущественно в щелочных условиях, при pH от 8,5 до 9,5 и более; при повышенной минерализации и хлоридно-натриевом составе вод, при пониженном окислительном потенциале и диффузионно-молекулярном процессе миграции химических элементов. В связи с этим при глубинном окислении основными процессами являются замещение окисленными продуктами первичных минералов, гидратация последних, растворение их, при подчиненном значении формирования вновь отложенных или привнесенных минеральных видов, характерных для приповерхностной зоны окисления и для зоны цементации. Значитель

ная роль в глубинной зоне окисления принадлежит обменно сорбционным процессам.

В районах с большой разностью гидростатического давления и с наличием водопроницаемых структур или легко растворимых подземными водами пород (карбонатных, сульфатных и галогенных) метеорные воды могут достигать больших глубин (до нескольких километров). На этих глубинах происходит иногда формирование минеральных ассоциаций, характерных для эвапоритовых образований или многолетнемерзлых пород и руд: гипса, кальцита, сульфатов и силикатов натрия, кальция, магния, железа, алюминия, других минералов, развивающихся по водопроницаемым зонам в глубинных частях щелочных массивов, в первую очередь на Кольском полуострове и на Урале [106, 342, 353, 356].

Наличие одних и тех же минералов в совершенно различных физико-химических обстановках объясняется тем, что условия их образования в криолитовой зоне и при глубинном гипергенезе имеют некоторое сходство с условиями формирования эвапорационных образований. Так, во всех трех названных средах минералообразование происходит в общем случае в процессе роста pH и увеличения минерализации в остаточном растворе. Как по мере испарения, так и при вымораживании воды концентрация солей в остаточном растворе и его щелочность увеличиваются. Неизменно растет минерализация и щелочность инфильтрационных вод по мере просачивания их от поверхности в глубинные части горных массивов в областях питания [79, 295, 350–352, 365].

В карбонатных породах при глубинном гипергенезе в определенных условиях наблюдается декарбонатизация осадков до глубин 2500 м, например, в Прикаспийской впадине до больших глубин – на Кавказе. Декарбонатизированные породы с глубиной сменяются породами, в которых широко распространены переотложенные карбонаты, т. е. формируется зона цементации. В Прикаспийской впадине зона переотложенных карбонатов прослежена с 2,5 до 3 км; на Кавказе – с 3,5 км на глубину более 8 км. Температура пород от зоны разложения карбонатов до зоны вновь образованных карбонатов изменяется по мере углубления от 100 до 115°C [105]. Изучение изотопного состава кислорода и углерода минералов показало, что карбонаты в зоне цементации (в данном случае в вулканогенных породах) являются переотложенными и генетически

связанными с вышележащими известняками, из которых они выше лачивались при современных давлениях и температуре пластов.

Процесс декарбонатизации пород и малоустойчивых в гипергенных условиях минералов (криолит, нефелин и т. п.), как и трансформационные преобразования минералов, сопровождаются выщелачиванием большого количества химических элементов, в том числе рудных. На соответствующих геохимических барьерах они образуют новые минеральные ассоциации. Например, установлено, что продукты окисления нефти воздействуют на песчаные коллекторы и на глинистые покрышки [21, 281, 331]. В породах, перекрывающих залежи углеводородов, вторичное минералообразование проявляется главным образом в появлении сидерита и пирита. Количество этих минералов может меняться от первых до 50–60% объема породы. Над месторождениями нефти с газовой шапкой образуется карбонатный вторичный минеральный ореол, а над нефтяными (без газа) – наблюдается зональность: нижняя зона имеет карбонатно-сульфидный состав, выше – карбонатный [21].

Изучение изотопного состава кислорода и углерода сидерита, мангансидерита, сульфатов и пирита из покрышек месторождений углеводородов Томской области [20] показало, что минералы образовались в экзогенных условиях, без участия эндогенных факторов. Вертикальный размах вторичного минералообразования в одних случаях изменяется десятками метров. В других – сотнями и даже тысячами метров выше залежей углеводородов

Кроме карбонатов и пирита, установлены и многие другие новообразованные минералы: барит, марказит, халькопирит, теннантит, горный хрусталь, различные глинистые минералы. Изучение газовой-жидких включений в горном хрустале показало, что температура их гомогенизации и декрипитации составляет 110–130°C, что сопоставимо с внутривластовой температурой нефтяных месторождений Западной Сибири. Известно, что хлор-кальциевые рассолы многих нефтяных месторождений обогащены Fe, Mn, Pb, Sn, Cu, Ag, Ba и другими химическими элементами и, следовательно, вполне объяснимо формирование ими вышеотмеченных и других минеральных ассоциаций.

Очень показательны по выщелачиванию и перераспределению химических элементов в зоне приповерхностного и глубинного гипергенеза щелочные горные массивы. Как было установлено ра

нее [106], нефелин – основной породообразующий минерал щелочных пород, слабо устойчив в гипергенных условиях. Процесс изменения его и щелочных пород, наблюдаемый в естественных условиях, частично воспроизводился экспериментально. В частности, образование сталактитов с чередованием опала и троны, которое так часто отмечалось в Ловозерском массиве, зафиксировано в лабораторных условиях при комнатной температуре и давлении. Непременной частью продуктов разложения нефелина в природных условиях фтористыми растворами является криолит. Экспериментальным путем нефелин на 60% замещается криолитом при комнатной температуре и давлении. Из-за слабой растворимости криолит всегда остается на месте разложения нефелина и никогда не встречается в местах естественного формирования сталактитов соды и опала. Взаимодействие тех же фтористых растворов с ломоносовитом, другими типоморфными минералами щелочных массивов, приводит лишь к частичному растворению их. При этом в раствор переходят химические элементы в тех же пропорциях, в которых они находятся в минералах следовательно происходит их растворение.

В природных условиях процесс этот, несомненно, приобретает более усложненный характер, так как в нем участвует многообразная ассоциация минералов, взаимодействуя с которой подземные воды становятся многокомпонентными и, соответственно, ими формируется разнообразный минеральный состав. Например, в пегматитовой жиле “Юбилейная” Ловозерского массива в пустотах альбита развивается комплексная смесь мелкокристаллических и скрытокристаллических минералов карбонатно-глинистого состава. Кроме того, во многих случаях формируются цеолиты и другие минералы характерные для щелочных условий минералообразования.

Приповерхностные воды Ловозера и Хибин имеют кислую реакцию, растворимость апатита в них повышена. Просачивание грунтовых вод, обогащенных фосфором, в пологозалегающие зоны разломов сопровождается повышением их pH за счет взаимодействия кислых вод с карбонатами, нефелином и другими минералами. В близкой к нейтральной среде происходит отложение франколита

Трансформация нефелина в глубинной зоне гипергенеза до иллита и смешанослойных силикатов или до каолинита, пирофиллита

и других минералов зависит от интенсивности вымывания щелочей из его тетраэдрического алюмосиликатного каркаса и вхождения в решетку вновь формирующихся минералов главным образом H_3O^+ , либо OH^- . В связи с этим просачивающиеся грунтовые кислые воды уже на глубине нескольких метров или десятков метров становятся в щелочных массивах нейтральными или слабощелочными, а на глубине нескольких сотен метров от поверхности – сильнощелочными (рН от 12 и более) [162] обогащенными кремневой кислотой.

Кремний, как известно, является постоянным компонентом химического состава природных вод, однако в приповерхностных водах содержание его часто очень низкое. Кроме того, существующие представления о формах нахождения кремния в растворах неполные и во многом предположительные. Считается, что он присутствует в водах в виде ортокремневой кислоты H_4SiO_4 . При диссоциации ортокремневая кислота образует ряд производных, из которых, по представлениям большинства исследователей, основное значение имеет в природных водах ион H_3SiO_4^- . Содержание этого иона и недиссоциированной ортокремневой кислоты находится в зависимости от величины рН раствора. При рН равном 7 недиссоциированная форма кремневой кислоты содержится в растворе в количестве 99,9%, а при рН=10 – только в количестве 41,5%. Диссоциированная форма ее при тех же рН содержится в растворе в количестве 0,1 и 58,5%, соответственно. Это показывает, что при нейтральной и слабощелочной реакции, практически вся кремневая кислота, определяемая в воде, присутствует в неионизированном виде и только в сильнощелочной среде (рН>10), – преобладает ионная форма ее, которая и участвует в минералообразовании.

Взаимодействие щелочных подземных вод, обогащенных кремневой кислотой, которая к тому же находится главным образом в ионной форме, с вмещающими породами, благодаря выщелачиванию, сорбционным и трансформационным процессам приводит к формированию легкорастворимых прожилковых и вкрапленных редкометалльных, силикатных и других минералов (натрон, натросилит, гейлюссит, цеолиты), типоморфных для глубинного гипергеза щелочных пород.

А. И. Перельман [213] впервые в геологической литературе ввел понятие геохимический барьер и детально рассмотрел важнейшие

барьеры для приповерхностной зоны гипергенеза, которые формируются при низкой температуре и невысоком давлении, широкой вариации химического состава, pH и Eh поверхностных и подземных вод, когда преобладающий путь миграции химических элементов осуществляется путем инфильтрации. В области питания практически всех регионов Земли минерализация подземных вод низкая, от 0,01 до нескольких г/л. В катионном составе преобладают Ca, Mg, и реже Na, а в анионном – сульфаты и карбонаты, при подчиненном количестве хлоридов

Миграция и концентрация химических элементов в приповерхностной зоне гипергенеза осуществляется при участии живого вещества. Поэтому гипергенные процессы протекают в среде, геохимические особенности которой обусловлены живым веществом, населяющим данную систему в настоящее время или которое действовало в течение геологической истории (закон В. И. Вернадского по предложению А. И. Перельмана)

Выделенные А. И. Перельманом геохимические барьеры и типы концентраций в них химических элементов в приповерхностной зоне гипергенеза могут лишь дополняться или корректироваться. В частности, А. И. Перельман совсем не рассматривает класс барьера выщелачивания (карстового), который развивается в карбонатных, сульфатных и галоидных образованиях. При выщелачивании карбонатных пород формируются карсты и пористые породы, являющиеся ловушками для нефти. Кроме того, с карстом связаны месторождения бокситов, фосфоритов, бобовые железные и марганцевые руды, месторождения свинца, цинка, ванадия золота.

Схематично или совсем опускаются в обобщенных таблицах механические барьеры, на которых, как известно, формируются разнообразные и часто крупные или гигантские месторождения полезных ископаемых. Можно привести и другие дополнения, которые не меняют основные положения, развитые в работах А. И. Перельмана [213, 214, 219].

В глубинной зоне гипергенеза основные факторы формирования геохимических барьеров существенным образом отличаются от факторов формирования геохимических барьеров в приповерхностной зоне гипергенеза. В глубинной зоне гипергенеза роль живого вещества и свободного растворенного кислорода в подземных во-

дах уменьшается или исчезает совсем. Большую роль в процессе миграции и концентрации химических элементов в этой зоне приобретают температура и давление. В химическом составе подземных вод зоны глубинного гипергенеза преобладают хлор, кремний, натрий или кальций. Существенно меняется состав растворенных газов. Поэтому такие классы геохимических барьеров как сульфатный, карбонатный или сорбционный в этой зоне имеют ограниченное распространение, а испарительный или механический барьеры отсутствуют вовсе. В то же время роль термодинамического и щелочного класса геохимических барьеров возрастает. Изменяются величины физико-химических параметров геохимических барьеров глубинного гипергенеза по сравнению с величинами этих параметров в приповерхностной зоне гипергенеза.

Типы концентраций химических элементов на геохимических барьерах глубинного гипергенеза имеют такие свои особенности которые их отличают от типов концентраций приповерхностного гипергенеза и гипогенной системы, хотя бы по геохимическим и физическим свойствам минералов. Так, на комплексном кислотном щелочном и окислительно-восстановительном барьере в связи с разгрузкой подземных вод глубинной циркуляции и изменением давления и температуры подземных вод сформировано гигантское полиметаллически-серебряное месторождение Большой Каниман сур. Минеральный состав руд пологозалегающих залежей, в которых сосредоточены основные запасы серебра месторождения имеет типоморфные особенности, отличающие их от типоморфных особенностей типичных гидротермальных руд [350]. Кроме того, в глубинной зоне гипергенеза формируются руды и минеральные ассоциации на термобарическом барьере с увеличением температуры и давления при диффузии подземных вод на большие глубины. Например, отмеченная ранее декарбонатизация пород на глубину сменяется зоной цементации с вторичными карбонатами. Как известно, карбонаты не устойчивы при повышенном давлении и температуре (выше 100°C) и выпадают в осадок, тогда как при более низкой температуре углекислота способствует растворению карбонатов. Следовательно, при фильтрации и диффузии подземных вод от поверхности на глубину сначала формируется зона декарбонатизации в интервалах 1000–2500 м или 2830–3530 м с температурой пластов 79–90°C а глубже до 8267 м, где температура

пластов изменяется от 100 до 115°C происходит цементация пород вторичными карбонатами с рядом минеральных ассоциаций, характерных для рудных месторождений.

Таким образом, типы концентраций химических элементов на геохимических барьерах зоны глубинного гипергенеза имеют свои особенности, отличные от особенностей концентраций в зоне приповерхностного гипергенеза и в гипогенной системе. В зоне глубинного гипергенеза широко развит щелочной барьер, когда минералообразование и рудоотложение происходит в результате смены слабощелочной обстановки на сильнощелочную и, наоборот, сильнощелочной на слабощелочную и нейтральную среду. Широко распространен и термобарический барьер, который часто является комплексным термобарическим, щелочным. Комплексный щелочной термобарический барьер является основным барьером формирования минеральных ассоциаций и рудообразования в глубинной зоне гипергенеза

2 6 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ КРАЕВЫХ ЗОН БОЛОТ ОЗЕРНОЙ МЕЩЕРЫ

Возникновение геохимических барьеров связано с неоднородностью внутриландшафтного пространства и изменением миграционных условий в ряду сопряженных геосистем [240 и др.]. С другой стороны, функционирование барьеров как важных природных механизмов концентрации химических элементов в свою очередь способствует увеличению степени геохимической дифференциации ландшафтов и проявляется на разных уровнях их организации. На внутрифациальном уровне ведущую роль играют радиальные барьеры, специфика которых определяется вертикальными потоками и связями между природными компонентами, типом биологического круговорота, соотношением биогенной аккумуляции и выщелачивания, сорбционными процессами, зональностью обстановок водной миграции, характером субстрата. На внутриландшафтном уровне формирование латеральных барьеров связано со структурой катен, т. е. с пространственным сочетанием разнородных автономных и подчиненных комплексов и горизонтальными связями между ними. Барьерные эффекты зависят от геохимических градиентов и контрастности каскадных систем, которые

различаются по набору и интенсивности проявления радиальных и латеральных барьеров разных типов и классов. Сложность их пространственного сочетания позволяет говорить о возможности развития своеобразных барьерных зон со своей внутренней структурой и парагенными ассоциациями накапливающихся элементов. Такие зоны особенно характерны для экотонных элементарных ландшафтов, формирующихся на контакте геохимически резко контрастных сопряженных комплексов. Экотонам свойственны краевые эффекты, мозаичность и повышенная напряженность горизонтальных связей, осуществляющихся абиотическими потоками [149].

Объект, задачи и методы исследования. Высокой геохимической контрастностью отличаются южнотаежные полесские ландшафты Озерной Мещеры, в которых кафедрой физической географии и ландшафтоведения географического факультета МГУ в течение 20 лет (с 1978 г.) проводятся полустационарные исследования. На основе ландшафтно-геохимического картографирования выбрана серия репрезентативных опорных профилей, на которых осуществлялись многолетние сезонные наблюдения за ходом функционально-динамических параметров (рН, Eh, продуктивность и др.) и проведено геохимическое опробование почв, вод, растений.

В структуре этой территории, которая занимает пониженную часть центральной ложбины стока талых ледниковых вод и относится к области современного опускания, важное место принадлежит супераквальным комплексам низинных болот. Их функциональное значение проявляется в ограничении выходных абиотических потоков и снижении "открытости" каскадных систем. С этой точки зрения представляют интерес краевые зоны болот, которые могут выступать как геохимические ловушки для элементов, мигрирующих из автономных ландшафтов. Основным методом их изучения явился сопряженный анализ.

При изучении краевых зон болот решалось несколько задач:

- анализ пространственной организации ландшафтов и различных вариантов соседства болотных комплексов с лесными и луговыми;
- выбор репрезентативных параметров, характеризующих изменение миграционной обстановки и геохимическую контрастность катен;

- поиск закономерностей временной изменчивости геохимических характеристик в связи с оценкой стабильности существования геохимических барьеров;
- изучение внутренней структуры барьерной зоны в краевых частях болот; при её диагностике и расчленении, наряду с геохимическими параметрами миграции и аккумуляции элементов использованы данные по новообразованиям в почвах, визуальное фиксирующее положение геохимических барьеров.

Предпосылки возникновения физико-химических барьеров. Для катенарной структуры ландшафтов Озерной Мещеры характерно сопряжение пермацидных автономных лесных ландшафтов Н-класса с супераквальными болотными Н-Fe-класса; связи между ними осуществляются потоками грунтовых вод. При монолитном песчаном субстрате преобладают совершенные геохимические сопряжения. Эти комплексы различаются по структурно-функциональным параметрам и ведущим миграционным процессам: в автономных позициях – гуматогенез и кислое выщелачивание, в низинных болотах – торфонакопление и глеегенез. Такие сочетания процессов типичны для центральных частей (“ядер”) элементарных ландшафтов. При сезонных колебаниях уровня грунтовых вод типоморфные процессы сохраняют стабильность: параметры, определяющие обстановку водной миграции варьируют незначительно. В дерново-подзолистых почвах автономных ландшафтов многолетние средние значения pH составляют 4,3–4,8, Eh – 331–397 мВ; в низинных болотах, соответственно, 5,9–6,4 и 225–260 мВ. Выявленные различия устойчивы во времени.

В отличие от “ядер”, более сложная ситуация складывается в краевых зонах болот, попадающих в переходную полосу с нестабильными значениями гидротермических и геохимических параметров. При нарастании гидроморфности они меняются более плавно или скачкообразно в зависимости от уклонов рельефа. Структура краевой зоны отличается мозаичностью и частой сменой экотопов, последовательным переходом от дерново-подзолисто-глеевых почв к торфяно-подзолисто-глеевым и торфяно-глеевым. Это сопровождается увеличением разнообразия и напряженности геохимических процессов, нарастанием интенсивности детритогенеза, сменой типа вод, ростом вариабельности (pH от 4,0 до 5,9 и Eh от 248 до 399) и формированием окислительно-восстановительной

зональности в почвах. Именно в краевой зоне болот наиболее заметны последствия многолетней и сезонной динамики уровня грунтовых вод; они проявляются в изменении соотношения между такими разнонаправленными процессами как оксидогенез и глеегенез.

Основные причины возникновения физико-химических барьеров – рост геохимических градиентов, отражающих смену окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий и увеличение роли сорбции в связи с накоплением торфов. Такие многокомпонентные изменения стимулируют формирование комплексных барьеров, необходимость выделения которых отмечена Н. С. Касимовым [136] при рассмотрении различных вариантов геохимических границ.

Принципиальная схема положения барьерной зоны в ряду сопряженных комплексов такова: “ядро” автономного лесного ландшафта Н-класса – внешняя часть барьерной зоны – внутренняя часть барьерной зоны – “ядро” супераквального болотного ландшафта Н-Fe-класса. Расчленение барьерной зоны связано с меняющимися комбинациями миграционных параметров в экотонных ландшафтах, попадающих в сферу влияния водных потоков как со стороны автономных комплексов, так и со стороны низинных болот (фильтрационный поток в краевой части болот).

Резкость переходов и барьерные эффекты в краевой зоне болот зависят от морфологической структуры катен в ландшафтах разных родов (рис. 2.17). В пределах Озерной Мещеры такие отличия выявлены для долинных зандров, озерно-зандровых равнин, озерных террас и пойм, различающихся по ландшафтному рисунку и истории развития в голоцене, что подтверждено палеоботаническими исследованиями торфяников этого района [1]. В зависимости от типологических особенностей элементарных ландшафтов краевой зоны выделяется два варианта катен: лесо-болотные и лесолугово-болотные. В основе многообразия этих катен лежат различия болотных комплексов, которые в зависимости от ландшафтной приуроченности меняются от олиготрофных сфагновых до травяных мезотрофных и эвтрофных.

Долинно-зандровые ландшафты. В долинно-зандровых ландшафтах к древним ложбинам стока талых ледниковых вод и к понижениям сложной конфигурации приурочены мезотрофные низинные болота. По их периферии развиты супераквальные лесные

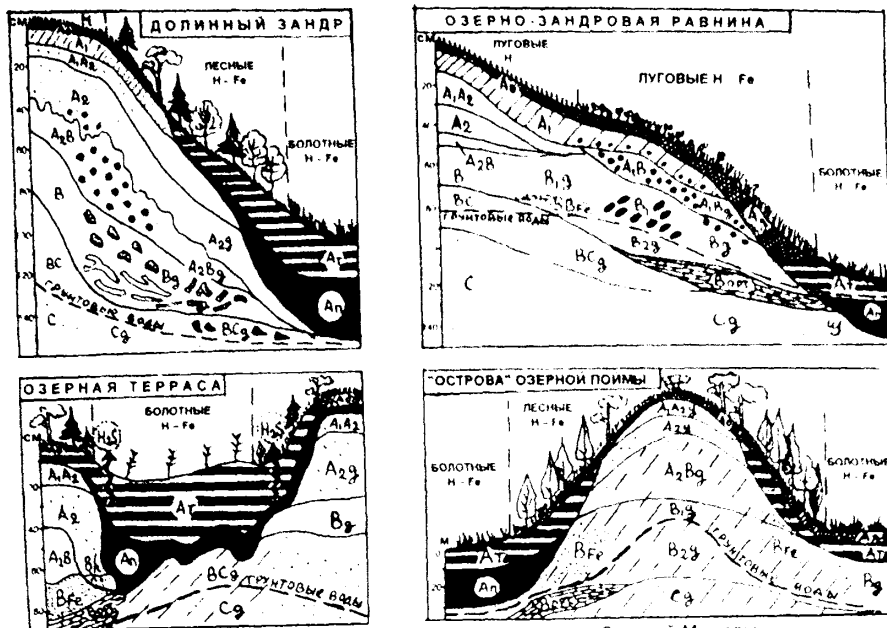


Рис. 2.17 Краевые зоны болот в ландшафтах Озерной Мещеры

ландшафты II-Fe-класса, образующие переходную полосу лесоболотных катен. На основании многолетних наблюдений установлены основные тренды условий миграции элементов в ряду сопряженных элементарных ландшафтов (табл. 2.3). В грунтовых и внутрипочвенных водах тенденции изменения pH и Eh противоположны. В связи с выщелачиванием оснований из автономных ландшафтов для pH зафиксирован последовательный рост в нижних звеньях катен и переход от кислой среды к слабокислой и нейтральной. В то же время усиление окисления в супераквальных позициях ведет к падению окислительно-восстановительного потенциала. Расчет контрастности S и градиентов G барьеров для краевой зоны болот по формулам, приводимым А. И. Перельманом [219], показал: контрастность щелочно-кислотных условий ($S = 1,1 \div 1,4$) ниже чем окислительно-восстановительных ($S = 1,6 \div 2,3$). При ширине барьерной зоны в 5 м градиент падения Eh составляет 30–40 мВ/м причем его величина меняется скачкообразно.

Таблица 2.3

Условия водной миграции в лесоболотных катенах
долинно-зандровых ландшафтов

Геохимические параметры	Автономные лесные Н-класс	Супераквальные лесные	Супераквальные болотные
		Н Fe класс	
pH вод	4,9–5,0	5,3–5,5	6,0–6,9
Тип вод	SO ₄ –Ca	SO ₄ –Ca	HCO ₃ –Ca
pH почв	4,0–4,5	4,5–5,5	5,5–6,5
Eh почв	400–390	350–250	250–150
Новообразования в почвах		Рудяковые зерна, роренштейны	
Содержание Mn в почвах (мг/кг)	200–400	600–800	300–400

Латеральный тренд Eh осложняется развитием вертикальной окислительно-восстановительной зональности в почвах. Её контрастность меняется по сезонам, более резко проявляется при сниже

нии уровня грунтовых вод в теплый период. Сравнение летних и осенних наблюдений разных лет показало, что во влажные периоды подъем грунтовых вод стимулирует процессы глеегенеза, в сухие – расширение окислительной обстановки и формирование кислородного барьера. Сезонное смещение границы раздела окислительной и восстановительной сред и связанных с ней зон аккумуляции элементов определяет сложность пространственного строения краевой зоны болот.

О контрастности радиальной дифференциации Fe говорит высокая вариабельность его концентраций в почвах (от 6–7 до 40–52 мг/100 г) и рост двухвалентной формы при оглеении. Высокой контрастностью отличаются радиальное и латеральное распределение Mn, концентрация которого в почвах краевой зоны (600–800 мг/кг) выше, чем в автономных ландшафтах (200–400 мг/кг) и низинных болотах (300–400 мг/кг). Во внутренней части зоны проникновение кислорода в торфянисто-подзолисто-глеевые почвы осуществляется только по корням растений (а не по всему фронту раздела окислительной и восстановительной сред); в Bg появляются плотные трубчатые стяжения, ниже которых расположен горизонт (BCg) с развитием марганцевых примазок. Это свидетельство частичного пространственного расхождения зон аккумуляции Fe и Mn, подвижность которого при кислом оглеении выше, чем Fe.

Озерно-зандровые ландшафты отличаются наибольшей заболоченностью, расположением эвтрофных болот в днищах древнеозерных котловин, широким развитием лесо-лугово-болотных катен. Краевая зона болот включает сопряженный ряд луговых комплексов Н-класса (луга высокого уровня) и Н-Fe-класса (луга среднего и низкого уровня). В нем параллельно росту гидроморфизма и трофности трансформируется состав грунтовых вод: увеличение Ca, гидрокарбонат-иона, pH, $C_{орг}$ [4].

Мощный латеральный кольцеобразный барьер, опоясывающий низинные болота, приурочен к дерново-глеевым почвам лугов среднего уровня. Эти луга отличаются максимальным флористическим богатством, так как развиты в полосе с нестабильными значениями эколого-геохимических характеристик, обусловленными изменением уровня грунтовых вод. Сезонное смещение радиальных и латеральных границ на контакте окислительной и восстановительной сред создает неоднородную структуру барьерной зоны. Центральная часть

барьерного кольца выделяется наиболее сложным распределением новообразований, развитых в органогенных и минеральных горизонтах и образующих в почвах несколько вертикальных ярусов, отражающих очевидно, колебания уровня грунтовых вод (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Распределение новообразований в почвах лугово-болотных катен озерно-зандровых ландшафтов

Луга высокого уровня	Луга среднего уровня Н-Fe-класс			Луга низкого уровня Н- Fe-класс	Низинное болото
Автоном- ные Н класс	Внешняя часть барьерной зоны	Центр барьерной зоны		Внутренняя часть барьерной зоны	Супераквал- ные Н-Fe- класс
	рудяковые зерна	рудяковые зерна	рудяковые зерна	рудяковые зерна	
		"бобовины"	"бобовины"	—	
		—	ортштейн	ортштейн	

Первый ярус – черные, очень плотные, крупные (до 1 см) рудяковые зерна; появляются в нижней части A1 и достигают максимального обилия в A1B

Второй ярус – более крупные (до 3 см), вытянутые, округлые или неровные черные “бобовины”; на границе с оглеенными горизонтами уплотняются, образуя сплошной пласт.

Третий ярус – плотные глыбистые темно-ржавые конкреции соединяющиеся в единый ортштейновый горизонт.

Четко прослеживаются латеральные различия барьерной зоны. Снижение степени гидроморфности в её внешней части сопровождается упрощением вертикального распределения новообразований и последовательным выклиниванием их нижних ярусов – исчезновение ортштейна, “бобовин”, а затем и рудяковых зерен (луга высокого уровня). При нарастании гидроморфности на лугах низкого уровня (внутренняя часть барьерной зоны) происходит интерференция ярусов, но сохраняется двухслойное распределение новообразований, включающее ярус рудяковых зерен и ортштейновый горизонт. Это отражает различную интенсивность оксидогенеза в сопряженных луговых комплексах с постоянным колебанием уровня грунтовых вод и простран

ственным совмещением разнонаправленных радиальных и латеральных потоков.

Озерная терраса. Своеобразие озерной террасы состоит в наличии переходных олиготрофных сфагновых болот в замкнутых округлых термокарстовых западинах. Иногда они ориентируются в субширотные полосы и связаны предположительно с просадочными явлениями “покрытого” карста в ослабленных зонах, сопровождающих и фиксирующих тектонические разломы. Мощность верхового торфа до 50–60 см и более. Болотные воды сильно кислые ($\text{pH} = 3,6$), маломинерализованные (менее 50 мг/л), сульфатно-кальциевые с высоким содержанием органического вещества ($\text{C}_{\text{орг}} = 16$ мг/л) и нитратов (до 18 мг/л).

Трансформация состава вод в направлении роста pH и минерализации происходит при переходе к лесным супераквальным ландшафтам H-Fe -класса, окаймляющим болотные массивы. Это внешняя часть краевой зоны болот, для торфянисто-подзолистых глееватых почв которой характерны окислительно-восстановительная зональность и формирование ортштейнового горизонта. Он достигает мощности 15 см и постепенно выклинивается при удалении от болота. Неоднородность миграционной ситуации в краевой зоне усиливается на непосредственной границе лесных и болотных комплексов (внутренняя часть барьерной зоны). При повышенном содержании сульфатов, которое в краевой части растет в связи с дополнительным поступлением S из автономных ландшафтов (очень подвижный мигрант, K_x более 100), в анаэробных условиях развивается восстановительная сероводородная обстановка.

Накопление элементов в краевой зоне болот связано также и с сорбционными свойствами торфа. Изучение радиальной дифференциации микроэлементов в олиготрофных болотах выявило разные тенденции изменения их содержаний с глубиной. Для количественной оценки различий накопления элементов использованы коэффициенты концентрации, рассчитанные относительно золы живых сфагнов (табл. 2.5).

К первой группе отнесены элементы, содержание которых в золе живых сфагнов и их очеса выше, чем в золе нижележащих слоев торфа, это – Pb и Ag . Очевидно, основным источником их поступления являются аэральные потоки, что согласуется с обогащением Pb континентальных аэрозолей [103]

Таблица 2.5

Коэффициенты концентрации микроэлементов в золе сфагнов
и торфов олиготрофных болот озерной террасы

Название и глубина отбора торфа, см	Зола, %	Pb	Ag	Mn	N	Co	T	Zr	Be
Сфагны	2,46	1	1	1	1	1	1		
Очес сфагнов	2,32	3 3	2 0	1 7	1 7	1 5	2,0	1	
Плохо разложив- шийся торф, 3–30	10,12	1 0	0 1	2 5	1 7	1 5	10 0	13 3	1
Средне разложив- шийся торф, 30–50	6 51	0 7	0 04	1,7	1,7	1 5	10 0	10 0	1 7
Хорошо разложив- шийся торф 50–70	3 1	0 5	0 02	2,5	2 0	2 0	10 0	10 0	2 0

Вторая группа – накопление в торфах выше, чем в сфагнах парагенная ассоциация микроэлементов сложная, включает типичные биофилы (Mn) и другие катионогенные элементы (Ni и др.), а также малоподвижные элементы, способные к слабой миграции с органическими комплексами – особенно в сильноокислой среде (Ti).

Третья группа – элементы, обнаруженные только в торфах – Be, Zr, Sc, Y, Yb, La, Nb и др. Приведенные данные подтверждают роль сорбционных барьеров краевой зоны болот, особенно со стороны обращенной навстречу основному потоку грунтовых вод, разгружающихся в направлении озер.

Озерная пойма. Наибольшим постоянством геохимической обстановки и повсеместным развитием глеевой среды отличается озерная пойма. В её морфологической структуре преобладают супераквальные ландшафты эвтрофных сабельниково-остроосокowych и тростниковых болот, возникших на месте бывших заливов озер Великое, Дубовое и других и образующих сложные мозаичные сочетания с разнотравно-осоковыми ивняками. Ровная поверхность поймы осложнена округлыми замкнутыми понижениями и небольшими лесными “островами”, представляющими собой останцы второй террасы, сложенной осадками валдайского озера (пески на суглинках). К их повышенным центральным частям приурочены сосновые леса на дерново-подзолисто-глеевых почвах, в которых

развивается слабовосстановительная среда. В целом пойменные катены с доминированием болотных комплексов мало контрастны по окислительно-восстановительным (Н-Fe-Н-Fe) и щелочно-кислотным ($\text{pH} = 6,4 \div 6,6$) условиям и близки по ионному составу грунтовых вод (табл. 2.6). По типу они сульфатно-кальциевые и гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевые и не отличаются от грунтовых вод поймы р. Пры ниже системы Великих озер [3]. Контактная полоса “болото-лес” по окраинам останцов узкая, с каймой ивово-ольховых разнотравно-чернооковых мелколесий или тростниковых березняков на торфянисто-подзолисто-глеевых почвах.

Таблица 2 6

Условия водной миграции в лесоболотных катенах
озерной поймы

Геохимические параметры	Болота замкнутых понижений	Краевая зона островов	Центральная часть островов	Краевая зона "островов"	Болота основной поймы
рН вод	4,7	6 6	6 4	6 6	6,6
Тип вод	$\text{SO}_4\text{-Ca}$	$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$			
Окислительно-восстановительная обстановка в почвах	Восстановительная	Окислительно-восстановительная зональность	Слабовосстановительная	Окислительно-восстановительная зональность	Восстановительная
Новообразования в почвах		Образование ортштейнов		Накопление гидроксидов Fe в Ат	Образование вивианита

В связи с сезонным понижением уровня грунтовых вод после спада весеннего половодья в почвах краевых зон “островов” развивается окислительно-восстановительная зональность, а контакт обстановок фиксируется накоплением гидроксидов Fe на перманентно возникающем и усиливающимся кислородном барьере. Однако формы их аккумуляции неодинаковы в связи с асимметрией останцов, определяющей различия ландшафтного соседства лесных и болотных комплексов. Играет роль и ориентация относительно основного потока грунтовых вод, направленного в сторону озера Великого. На границе с болотами основной поймы ожелезнен

ние охватывает не только минеральные, но и органогенные горизонты – обилие рыхлых порошковидных скоплений и гнезд гидроксидов Fe в верхнем слое торфа (внешняя часть барьерной зоны). По мере усиления оглеения (внутренняя часть барьерной зоны) меняется характер распределения ржавых скоплений, которые сохраняются лишь по корням крупных осок, проникая в минеральные горизонты. Характерно осаждение двухвалентного Fe в форме вианита, ярко синие и зеленые гнезда которого четко выделяются в глеевом горизонте.

Иная композиция барьерной зоны формируется, когда останцы сопрягаются с замкнутыми переуглубленными понижениями, где снижение pH согласуется с увеличением мощности органогенных горизонтов в торфяно-перегноино-глеевых почвах. Изменение миграционных условий в переходной полосе носит более сложный характер, так как на контакте окислительной и глеевой сред кислые болотные воды ($pH = 4,7$), обогащенные Fe, встречаются с нейтральными. На этой границе существуют предпосылки возникновения комплексного барьера. В таких ситуациях возможно проявление синергических эффектов и, как следствие, усиление накопления элементов с переменной валентностью, снижающих подвижность в нейтральной среде. Зона аккумуляции Fe морфологически выражена более ярко в виде скоплений крупных плотных ортштейнов (до 20 см). На их срезе отчетливо чередуются темно-ржавые красноватые и светлые прослои. Новообразования группируются в сплошной пласт, выклинивающийся по направлению к центральной части “островов”. Ниже его постоянно сохраняется глеевая среда.

В целом барьерная зона “островов” фрагментарна, отличается неравномерностью процессов оксидогенеза, которые развиты локально в зависимости от различных вариантов пространственного сопряжения элементарных ландшафтов.

Микроэлементный состав новообразований. Общие закономерности внутриландшафтной дифференциации химических элементов в рассмотренных ландшафтах, формирующихся на песках, обедненных основаниями и микроэлементами, проявляются в четкой тенденции к накоплению элементов при переходе от автономных ландшафтов к супераквальным [2]. К числу основных факторов накопления кроме биогенной аккумуляции относится концентрирование на физико-химических барьерах, в первую очередь в крае-

вои зоне болот. При его оценке высокоинформативны данные по интенсивности накопления элементов в Fe-Mn-новообразованиях; для их характеристики рассчитаны кларки концентрации (КК) относительно литосферы (табл. 2.7). Для сравнения в неё внесены КК микроэлементов в четвертичных песках, являющихся основной почвообразующей породой региона. Парагенная ассоциация рудяковых зерен и "бобовин" отличается интенсивным накоплением Mn (КК=8) P (6,4) и Mo (3,0) а также Co Pb Ni (КК от 2,7 до 1,1).

Таблица 2 7

Кларки концентрации элементов в новообразованиях

Название конкреций	Mn	P	Mo	Co	Pb	N	Zn	V	Ba	Cu	Zr	Ag
Рудяковые зерна и "бобовины"	8,0	6,4	3,0	2,7	1,5	1,1	0,9	0,7	0,7	0,5	0,5	0,3
Роренштейны	0,2	1,3	3,0	0,8	1,2	0,5	1,0	1,3	1,2	0,8	2,4	1,4
Четвертичные пески	0,1		0,6	0,1	0,6	0,1	0,2	0,1	0,1	0,5	0,8	0,1

Из микроэлементов наиболее активно накопление Mn. Его содержание в конкрециях в 50 раз выше, чем в оглеенных песчаных горизонтах почв. Разнообразие спектра, включающего катионогенные и анионогенные элементы, связано с различием сорбционной способности гидроксидов Fe и Mn, Mo и P сорбируются гидроксидами Fe; Co, Pb, Ni – гидроксидами Mn; пространственно область их локализации совпадает. Кроме этого в рудяковых зернах фиксируются элементы, которые не обнаружены в почвах (Be). В роренштейнах, развитых обычно во внутренних частях барьерной зоны, выше КК элементов, которыми обогащены почвы низинных болот (Zr, Ag, Ba и др.). Для пластов ортштейна характерно сокращение ассоциации накапливающихся элементов.

В целом, структурное своеобразие ландшафтов Озерной Мещеры обусловлено повсеместным развитием супераквальных комплексов, краевые зоны которых выступают как "фильтр" для элементов, мигрирующих с потоком грунтовых вод. Механизм его действия связан с формированием барьерной зоны; её структурные особенности зависят от геохимической контрастности сопряженных комплексов и меняются в связи с многообразием катен.

Несмотря на локальные различия, краевые зоны болот во все сезоны выделяются по нарастанию геохимических градиентов и формированию комплексных физико-химических барьеров для широкого круга элементов. Это выявляет специфическую роль болот в геохимической организации ландшафтов региона.

2 7 ЭПИТЕРМАЛЬНЫЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ПОДВОДНЫХ ГИДРОТЕРМ

Учение о геохимических барьерах, разработанное А. И. Пельманом [219], широко используется в современных геохимических исследованиях. Главной особенностью геохимических барьеров является резкое изменение внешних факторов миграции, вследствие чего происходит селективное осаждение химических элементов, приводящее к их концентрированию вплоть до рудных проявлений.

В спрединговых зонах океана сравнительно недавно был обнаружен новый тип геохимических барьеров, связанный с разгрузкой подводных гидротермальных источников. Гидротермальные растворы, имеющие температуру 300–350°C, характеризуются повышенной кислотностью ($\text{pH} = 3\div 4$), высокими концентрациями сильных восстановителей (сероводород, метан, водород), марганца, железа и многих других химических элементов, а также отсутствием магния, сульфатов, урана и растворенного кислорода (рис. 2.18) [97].

При взаимодействии подводных гидротермальных растворов с морской водой, имеющей слабощелочную реакцию, возникают два геохимических барьера: *термобарический*, обусловленный резким понижением температуры и давления непосредственно в местах разгрузки гидротермальных источников, и *эпитеpmальный*, расположенный на некотором удалении от выходов подводных гидротерм и связанный с изменением кислотно-основного и окислительно-восстановительного равновесий. С термобарическим геохимическим барьером связано образование массивных сульфидных руд, с эпитеpmальным – формирование металлоносных осадков, занимающих огромные площади океанского дна. В настоящей работе рассматриваются особенности эпитеpmального геохимического барьера, представляющего собой заключительную стадию подводного океанского вулканизма.

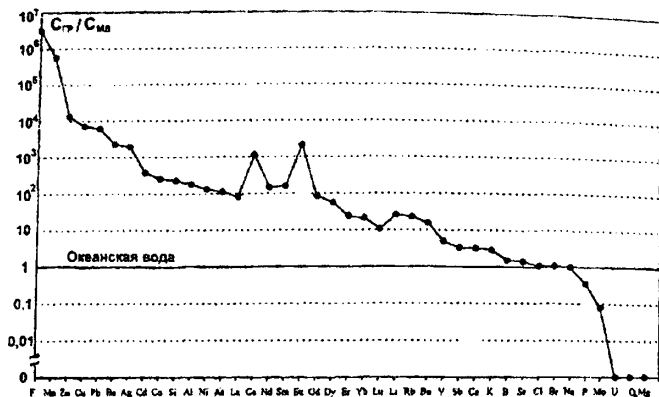


Рис. 2.18. Средние значения коэффициентов обогащения гидротермальных растворов химическими элементами по отношению к морской воде [97]

Образование гидротермальных растворов происходит в результате взаимодействия морской воды с изливающимися на дно океана базальтовыми лавами. Проникающая по трещинам морская вода быстро нагревается и, благодаря нарушению гидростатического равновесия, стремится подняться вверх, что вызывает подсос в высокотемпературную зону новых порций холодной воды и возникновение конвективной циркуляции. По современным представлениям [97] ежегодно в процесс гидротермальной циркуляции в срединных хребтах вовлекается $(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{14}$ кг океанской воды, тогда как количество воды, выделяемое в магматических флюидах срединно-океанических хребтов на три порядка меньше и составляет $(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$ кг.

После выхода гидротермального раствора из базальтовой толщи, благодаря его плотностным различиям с морской водой, происходит образование так называемого гидротермального плюма, представляющего собой смесь гидротермального раствора с морской водой. При постепенном остывании и смешении с новыми порциями морской воды поднятие плюма замедляется и при выравнивании плотностей с окружающей средой прекращается, в результате чего плюм приобретает грибовидную форму. Принципы

альная схема конвективной гидротермальной системы представлена на рис. 2.19.

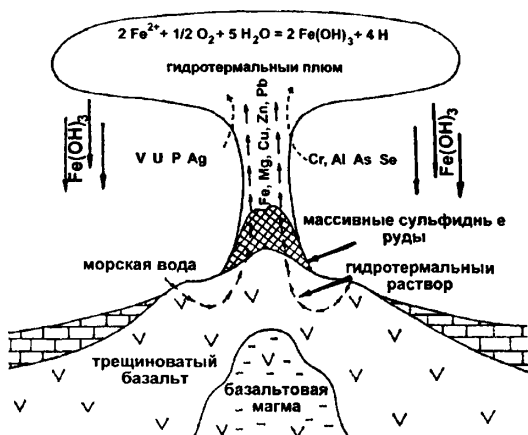


Рис. 2.19. Принципиальная схема конвективной гидротермальной системы

Гидротермальные плюмы характеризуются не только повышенными концентрациями растворенных форм многих рудных химических элементов, но и аномальными концентрациями ряда элементов во взвешенном состоянии. На основе данных натурных наблюдений, проводившихся в районах выходов подводных гидротермальных источников, была установлена корреляция между концентрацией взвешенного железа и содержанием взвешенных форм многих химических элементов (фосфора, мышьяка, ванадия, хрома, меди, цинка, свинца, кадмия, урана и др.) [391, 392, 395, 435]. По-видимому, в большинстве случаев такое поведение химических элементов обусловлено процессом соосаждения с труднорастворимым гидроксидом железа (III), образующимся при окислении двухвалентного гидротермального железа в процессе смешения подводных гидротермальных растворов с морской водой.

Для подтверждения предположения о важной роли процессов соосаждения микроэлементов с гидроксидом железа в формиро-

вании химического состава взвешенного вещества гидротермальных плюмов были проведены лабораторные эксперименты с использованием искусственной морской воды, содержащей переменные концентрации изучаемых элементов. Величина pH в пробах варьировалась добавлением небольших аликвот HCl или NaOH. В исходные пробы вводились переменные количества раствора сульфата железа (II), которое самопроизвольно окислялось до гидроксида железа (III). Изменение объема проб после добавления HCl, NaOH и FeSO₄ не превышало нескольких процентов, т. е. величина солености почти не отличалась от исходной (35‰). Через трое–четверо суток, когда образовывались достаточно крупные частицы осадка гидроксида железа, пробы фильтровались через плотный бумажный фильтр. В фильтрате определялись величина pH и остаточные концентрации растворенных форм микроэлементов. В некоторых случаях (эксперименты по соосаждению марганца, меди, цинка, свинца и кадмия) анализу подвергался осадок гидроксида. Предварительные эксперименты показали, что после окисления железо практически полностью (>99%) удаляется из раствора.

В результате проведенных экспериментов была установлена в общем случае нелинейная зависимость отношения i/Fe в осадке гидроксида железа от аналогичного отношения в исходном растворе. В области низких исходных отношений i/Fe , соответствующей для большинства микроэлементов природным условиям, эта зависимость сводится к линейному виду:

$$(i/\text{Fe})_{\text{гидроксида железа}} = k (i/\text{Fe})_{\text{исходный раствор}} \quad (2.1)$$

где k – коэффициент пропорциональности

Для всех изученных химических элементов отношение i/Fe в осадке гидроксида железа увеличивалось с ростом исходной концентрации микроэлемента в растворе и при снижении величины pH. Увеличение интенсивности соосаждения при снижении pH, по всей видимости, вызвано уменьшением скорости окисления двухвалентного железа и, следовательно, более эффективным захватом микроэлементов из раствора.

Наиболее высокая эффективность извлечения в процессе соосаждения с гидроксидом железа (III), образующимся при окислении растворенного железа (II), была экспериментально установлена для

ванадатов, арсенидов, арсенатов, хроматов, меди, цинка, свинца и алюминия: для большинства химических элементов из этой группы характерно почти полное выведение из раствора при низких исходных отношениях i/Fe (коэффициент пропорциональности k в уравнении (2.1) равен 0,8–1,0). Соосаждение фосфатов, кобальта никеля, кремния, бора, галлия и урана происходит несколько менее интенсивно: коэффициент пропорциональности k составляет 0,3–0,6. Наконец, выведение марганца, ртути, фтора и кадмия в процессе соосаждения очень мало: $k = 0,2$ для марганца; 0,1 – для ртути и фтора и 0,02 – для кадмия.

Концентрации оксианионов (арсенидов, арсенатов, ванадатов, хроматов и фосфатов) в подводных гидротермальных плюмах определяются их содержанием в морской воде, поскольку гидротермальные растворы не показывают сильного обогащения по этим элементам (табл. 2.8). Напротив, практически все железо в плюмах генетически связано с подводными гидротермальными растворами. Это позволяет по величине отношений i/Fe во взвешенном веществе гидротермальных плюмов и исходной концентрации железа в подводных гидротермальных растворах оценить степень разбавления последних морской водой на стадии формирования основной массы гидроксида железа:

$$X = k (i_{\text{мв}}/\text{Fe}_{\text{гр}}) \cdot (\text{Fe}/i)_{\text{взвесь плюмов}}, \quad (2.2)$$

где X – доля гидротермального раствора в плюме, k – коэффициент пропорциональности в уравнении (2.1), $i_{\text{мв}}$ – концентрация оксианиона i в морской воде, $\text{Fe}_{\text{гр}}$ – концентрация железа в гидротермальном растворе.

Было показано, что величины разбавления гидротермального раствора, при которых происходит окисление основной массы двухвалентного железа, рассчитанные по различным оксианионам, близки между собой и соответствуют диапазону степени разбавления от 1:50 до 1:200 [271].

На основе данных экспериментального моделирования были оценены величины отношений i/Fe во взвеси гидротермального гидроксида железа, полученные путем умножения исходных отношений i/Fe в гидротермальном плюме (при средней концентрации железа в гидротермальном растворе, равной 3,5 ммоль/л [97], и степени разбавления последнего от 1:50 до 1:200) на коэффициент

Таблица 2 8

Сравнение величин атомных отношений i/Fe в вулканогенном гидроксиде железа, рассчитанных по данным экспериментального моделирования и натуральных наблюдений (прочерк означает отсутствие данных)

Элемент	Средние концентрации, мкмоль/л		Исходное отношение i/Fe в гидротермальном плюме ¹⁾ $n \times 10^{-3}$	Коэффициент k в уравнении (2.1) ²⁾	Отношение i/Fe в осадке $\times 10^{-3}$		
	В морской воде [89]	В гидротермальном растворе [97]			Эксперимент	Натурные наблюдения	
						Взвесь плюмов ³⁾	Металлоносные осадки [97, 347]
Mn	0,002	1150	330	0,012+0,025	4,0+8,2	2,1+36	240+360
Cu	0,004	28,2	8 2	0,57	4,7	1,6+10	1,4+6,2
Zn	0,015	202	58	0,64	37	2,2+6,4	1,9+3,0
Pb	0,00014	0,85	0,25	0,80	0,20	0,17+0,40	0,09+0,41
Cd	0,0006	0,23	0,075+0,100	0,019	0,0014+0,0019	0,009+0,049	0,0054+0,0067
Co	0,0005	0,13	0,044+0,066	0,50	0,022+0,033	0,12	0,35+1,5
N	0,009	1,19	0,46+0,85	0,40	0,18+0,34	0,05+0,26	1,6+5,2
As	0,027	3,02	1,2+2,4	0,80	0,96+1,9	1,5+2,0	0,31+1,9
V	0,029	0,14	0,45+1,7	1,0	0,45+1,7	2,5+5,1	2,2+3,0
Cr	0,005	–	0,07+0,29	1,0	0,07+0,29	0,4+1,5	0,01+1,05
P	1,94	0,68	27+110	0,60	16+66	180+210	17+28
S ⁻	74,8	17550	6100+9300	0,30	1800+2800	440+780	110+1400
B	425	636	6100+24000	0,048+0,017	290+410	–	2,7
F	68,4	–	980+3900	0,030+0,016	29+62	–	–
Al	0,037	6 70	2,4+4,0	1,0	2,4+4,0	7,5+64	(0)
Ga	0,0003	–	0,004+0,017	0,50	0,002+0,008	–	0,003+0,082
Hg	0,000005	–	0,001+0,004	0,10	0,0001+0,0004	–	0,0009+0,0060
U	0,013	0	0,18+0,74	0,57+0,46	0,10+0,34	0,0007	0,0025+0,0053

¹⁾ при исходной концентрации железа в гидротермальном растворе 3,5 ммоль/л и степени разбавления последнего от 1:50 до 1:200

²⁾ при величинах pH и исходных отношений i/Fe , соответствующих гидротермальным плуиомам составлено по данным [391, 393, 395, 415, 435]

гидротермальная составляющая металлоносных осадков рассчитанная по уравнениям 2.3) и (2.4

пропорциональности k в уравнении (2.1) (табл. 2.8). Следует отметить, что приведенные в табл. 2.8 значения коэффициента пропорциональности k соответствуют величинам рН и исходных отношений i/Fe , характерным для гидротермальных плюмов при степени разбавления от 1:50 до 1:200. Для ряда микроэлементов (марганца, меди, цинка, свинца, кремния, бора и фтора) исходное отношение i/Fe в гидротермальном плюме достаточно велико, и зависимость вида (2.1) в этой области уже нелинейна. Для этих элементов значения k относятся не к линейной области зависимости (2.1), а к диапазону исходных отношений i/Fe в гидротермальном плюме.

Полученные по экспериментальным данным величины отношений i/Fe в осадке гидроксида железа хорошо согласуются с результатами натурных наблюдений по составу взвешенного вещества подводных гидротермальных плюмов, что свидетельствует о преобладающей роли процесса соосаждения микроэлементов с гидроксидом железа в формировании химического состава взвеси плюмов. Исключение составляют цинк, кобальт и уран, для которых наблюдаются существенные различия отношений i/Fe в осадке гидроксида железа, рассчитанных по данным экспериментального моделирования и по результатам непосредственного анализа взвеси гидротермальных плюмов. Превышение примерно на порядок значений экспериментальных отношений Zn/Fe во взвеси гидроксида железа по сравнению с данными натурных наблюдений может быть связано с использованием завышенной величины среднего содержания цинка вследствие трудности этой оценки из-за большой изменчивости концентраций химических элементов в подводных гидротермах. Расхождения величин отношений Co/Fe и U/Fe в осадке полученных по данным экспериментов и натурных наблюдений, вероятно, связаны с различиями окислительно-восстановительных условий в эксперименте и природе, возникающими в результате микробиологической деятельности железобактерий, широко распространенных в районах активной подводной гидротермальной деятельности. Жизнедеятельность железобактерий, связанная с выделением окислителей, стабилизирует шестивалентный уран (UO_2^{2+}), тогда как в условиях эксперимента двухвалентное железо может восстанавливать U^{6+} до труднорастворимых соединений урана (IV). По-видимому, это и является причиной значительно большего накопления урана во взвеси гидроксида железа по данным

экспериментального моделирования (примерно на 3 порядка по сравнению с данными натурных наблюдений о составе взвешенного вещества гидротермальных плюмов). Для кобальта изменение окислительно-восстановительных условий при участии железобактерий приводит к противоположному эффекту: в естественных условиях происходит окисление двухвалентного кобальта до труднорастворимого гидроксида кобальта (III), что вызывает увеличение интенсивности его выведения. В результате экспериментальные величины отношений Co/Fe в осадке гидроксида железа оказываются примерно на порядок ниже аналогичных отношений во взвеси гидротермальных плюмов. Однако, несмотря на описанные выше особенности поведения цинка, урана и кобальта, процесс соосаждения с гидроксидом железа остается ведущим фактором формирования взвешенного вещества гидротермальных плюмов для этих элементов.

Осаждение гидроксида железа, являющегося основной твердой фазой гидротермальных плюмов, приводит к образованию металлоносных осадков, содержащих более 10% железа. При этом особенности химического состава металлоносных осадков во многом определяются процессом соосаждения химических элементов с гидроксидом железа на всех стадиях развития подводных гидротермальных плюмов. Чтобы оценить роль процесса соосаждения с вулканогенным гидроксидом железа в накоплении микроэлементов в металлоносных осадках, необходимо провести сопоставление величин экспериментальных отношений i/Fe в осадке гидроксида железа и аналогичных отношений в металлоносных осадках океанов. Гидротермальная составляющая металлоносных осадков была рассчитана по разности общего содержания элемента i в металлоносных осадках ($C_{i(мо)}$) и фоновой концентрации соответствующего элемента ($C_{i(мо)}^{фон}$):

$$C_{i(мо)}^{гг} = C_{i(мо)} - C_{i(мо)}^{фон} \quad (2.3)$$

Фоновая концентрация микроэлемента i определялась при допущении, что алюминий в металлоносных осадках связан только с примесью вещества глубоководных глин:

$$C_{i(мо)}^{фон} = C_{Al(мо)} \cdot \{C_{i(r)} / C_{Al(r)}\}, \quad (2.4)$$

где C_i и C_{Al} – содержание элемента i и алюминия в фоновых

осадках (красных глубоководных глинах), $C_{(mo)}$ – содержание алюминия в металлоносных осадках.

Осредненные по данным [97, 347] значения отношений i/Fe в избыточной компоненте металлоносных осадков для Восточно-Тихоокеанского поднятия, хребта Хуан-де-Фука и Индийского океана, приведены в табл. 2.8.

В результате сопоставления величин отношений i/Fe в осадке гидроксида железа и гидротермальной составляющей металлоносных осадков изученные элементы можно разделить на три группы:

- 1) отношения i/Fe во взвеси гидроксида железа (оцененные по данным экспериментов и натурных наблюдений по составу взвешенного вещества гидротермальных плюмов) и гидротермальной компоненте металлоносных осадков примерно равны;
- 2) вулканогенная составляющая металлоносных осадков характеризуется повышенным содержанием данного микроэлемента;
- 3) содержание микроэлемента i в гидротермальной составляющей металлоносных осадков ниже, чем во взвеси гидроксида железа.

Наиболее многочисленна первая группа микроэлементов, к которой относятся тяжелые металлы (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg), оксианионы, образующие труднорастворимые соединения с железом (III) (AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{2-}), биогенные элементы (P, Si), элементы-гидролизаты (Al, Ga) и радиоактивные элементы (U). Накопление этих элементов в металлоносных осадках обусловлено, главным образом, присутствием в них вулканогенного гидроксида железа. Особый интерес представляет поведение алюминия, который обычно используется в качестве индикатора терригенного материала. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что в металлоносных осадках, содержащих свыше 10% гидротермального железа, до 0,5% алюминия может иметь гидротермальный генезис. Однако, поскольку подавляющая часть алюминия в металлоносных осадках имеет терригенное происхождение, абсолютная величина гидротермальной составляющей значительно ниже аналитически определяемых концентрации алюминия. Несмотря на различия отношений U/Fe во взвеси гидроксида железа, оцененных по результатам экспериментального моделиро-

вания и данным о составе взвешенного вещества гидротермальных плюмов, уран также можно включить в эту группу, поскольку наблюдается удовлетворительное совпадение величин отношений U/Fe во взвеси плюмов и вулканогенной составляющей металлоносных осадков, что указывает на преобладающую роль гидротермального источника в накоплении урана в металлоносных осадках.

Ко второй группе микроэлементов, для которых характерны повышенные концентрации в вулканогенной составляющей металлоносных осадков по сравнению со взвешенным веществом гидротермальных плюмов, относятся марганец, кобальт и никель. Содержание марганца в гидротермальной компоненте металлоносных осадков почти на 2 порядка выше, чем во взвеси гидроксида железа. Это позволяет сделать вывод о том, что накопление марганца в металлоносных осадках происходит в основном в результате осаждения оксидов марганца, образующихся в процессе биохимического окисления гидротермального марганца при участии железобактерий, тогда как соосаждение с гидроксидом железа, по всей видимости, имеет второстепенное значение. Повышенные концентрации кобальта и никеля в металлоносных осадках океана, в свою очередь, также лишь частично обусловлены накоплением гидроксида железа, поскольку значительная часть этих элементов связана с рассеянными оксидами марганца [272].

И, наконец, единственным представителем третьей группы микроэлементов является бор. Отношение B/Fe в экстрактивной составляющей металлоносных осадков более чем на два порядка ниже экспериментально полученных отношений B/Fe в осадке гидроксида железа. Причиной этого, по всей видимости, является удаление сорбированного бора в процессе старения и перекристаллизации гидроксида железа на стадии диагенеза.

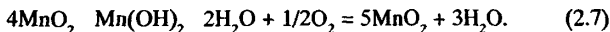
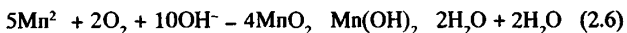
2 8 ГЕНЕЗИС ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ ОКЕАНА

Железоманганцевые конкреции (ЖМК) широко распространены в зоне гипергенеза. Они встречаются в почвах и донных отложениях океанов, морей и континентальных водоемов. К пелагическим районам океанов приурочены наиболее значительные скопления ЖМК исчисляемые сотнями миллионов тонн. В связи с тем

что океанские ЖМК содержат до нескольких процентов меди, ни келя и кобальта, в настоящее время они рассматриваются как перспективная сырьевая база ближайшего будущего. В соответствии с тем, какому из процессов отводится ведущая роль в генезисе ЖМК, можно выделить четыре основные группы гипотез: седиментационные, вулканогенные диагенетические и микробиологические.

Сторонники седиментационного генезиса ЖМК предполагают что они формируются за счет вещества, поступающего на дно океана непосредственно из водной толщи. Согласно [396], селективное осаждение марганца связано с его присутствием в морской воде в форме отрицательно заряженных коллоидов, которые притягиваются положительно заряженными частицами других коллоидов (например, гидроксидов железа), что приводит к избирательному осаждению марганца. Однако не только коллоидный диоксид марганца в морской среде имеет отрицательный заряд. Так же заряжены глинистые минералы, количество которых намного больше. Поэтому электростатические силы вряд ли могут играть главную роль в накоплении марганца на дне океанов в форме ЖМК.

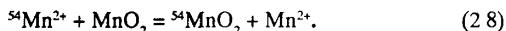
Более распространена другая точка зрения, связывающая образование ЖМК с явлениями автокаталитического окисления растворенного марганца [343]:



Следует отметить, что в отсутствии взвешенного вещества и микроорганизмов скорость окисления двухвалентного марганца крайне низка. Например, в гомогенном растворе с $\text{pH} = 8,4$ и содержанием марганца 10 мкмоль/л образование твердой фазы не наблюдалось в течение нескольких лет [383]. В присутствии твердых фаз, в частности, оксидов марганца (IV) и железа (III), скорость окисления многократно возрастает [404]. В [433] был определен полупериод окисления Mn^{2+} в морской воде в присутствии 10 мкмоль/л лепидокрокита, который составил 35 суток. В этой и многих других работах использовались довольно высокие концентрации растворенного марганца – порядка нескольких миллиграммов в литре. Наши эксперименты показали, что растворимость ди-

оксида марганца в морской воде составляет 0,02–0,2 мг Мп/л [275], различаясь в зависимости от степени кристалличности и окисленности фаз. Поэтому переносить результаты упомянутых кинетических экспериментов на природную морскую воду, содержащую 0 1–1,0 мг Мп/л, не оправдано.

Этого недостатка, казалось бы, лишены эксперименты с радиоизотопом ^{54}Mn , концентрация которого не превышала естественного фоновое уровня марганца в морской воде [416]. Снижение концентрации радиоизотопа в течение длительного контакта раствора с различными твердыми фазами, включая ЖМК, интерпретировалось как доказательство перехода растворенного марганца в твердую фазу (сорбционное равновесие должно было устанавливаться значительно быстрее). Однако факт снижения концентрации радиоиндикатора не может быть однозначным подтверждением хемоседиментационной гипотезы, поскольку это могло быть связано с обычной реакцией изотопного обмена радиоактивного и стабильного марганца:



В обосновании хемоседиментационной гипотезы центральное место занимает вопрос о собственной растворимости минералов ЖМК. Основываясь на результатах термодинамических расчетов, большинство исследователей считает диоксид марганца практически нерастворимым соединением. Эти взгляды находятся в явном противоречии с экспериментальными данными, которые, как указывалось выше, дают концентрацию растворенного марганца в равновесных растворах порядка 0,02–0,2 мг/л, что в тысячи раз превышает содержание марганца в природной морской воде. Наряду с этим, концентрация марганца в поровых растворах пелагических осадков соответствует экспериментальным данным [24, 25]. Таким образом, воды океанов являются сильно недосыщенными в отношении диоксида марганца, который в силу этой причины не может образовываться в водной толще химическим путем, как предполагают сторонники хемоседиментационного механизма генезиса ЖМК.

Признание важной роли вулканогенного материала как источника значительной части марганца в океане служит основанием экзогалиционно-гидротермальной гипотезы происхождения глубоководных ЖМК. Подобие составов рудного вещества ЖМК и металлоносных осадков, для которых участие гидротермального вещества

доказано, также часто используется для признания их генетической общности. Последовательные взгляды на единый источник рудного вещества ЖМК и металлоносных осадков изложил Ф. В. Чухров [360], согласно представлениям которого морская вода, проникая по трещинам в базальтовый слой до значительной глубины, нагревается, становится энергичным растворителем и обогащается марганцем, железом и другими рудными элементами. При просачивании нагретых вод на поверхность осадков происходит окисление двухвалентных марганца и железа, в результате чего образуются ЖМК. Среди различных вариантов эксгальационно-гидротермальных гипотез генезиса ЖМК концепция Ф. В. Чухрова наиболее логична, так как не разобщает источник рудного вещества и ЖМК на тысячи километров, что позволяет в значительной степени снять проблему генетического обезличивания гидротермального марганца при его рассеивании в океане. Однако при медленном просачивании восстановленных растворов через высокоокисленные пелагические осадки неизбежно должно происходить отложение рудного вещества на протяжении всей осадочной колонки, а не только на поверхности осадков. Некоторое обогащение красных глубоководных глин железом и марганцем по сравнению с другими типами пелагических осадков нельзя рассматривать как свидетельство воздействия гидротермальных растворов. Например, состав красных глин и бескарбонатной основы глобигериновых илов очень близок.

Существуют представления, согласно которым образование глубоководных ЖМК связано с процессами подводного выветривания вулканогенного материала. Современные исследования показывают, что при гальмиролизе действительно происходит выделение оксидов марганца и железа. Оксиды железа отлагаются вблизи разрушенных зерен первичных минералов, оксиды марганца – на некотором удалении, но миграция железа и марганца ограничена небольшими расстояниями [158, 368]. Детальное изучение химического изменения базальтов при гальмиролизе также не показывает непосредственной связи подводного выветривания с образованием ЖМК [339]. Хотя подводный вулканизм, несомненно, является важным источником марганца и железа в океане, реальных доказательств его прямого участия в формировании ЖМК не имеется [308].

Роль диагенеза в образовании пелагических ЖМК часто подвергалась сомнению на том основании, что пелагические осадки содер-

жат очень мало органического углерода (0,2–0,4%), представленного к тому же слабореакционными формами. Со времен классических исследований Н. М. Страхова, посвященных диагенезу, органическое вещество справедливо считается главной движущей силой диагенетических преобразований осадков. Поэтому крайне низкое содержание органического вещества и отсутствие восстановительного слоя в пелагических осадках служило для многих авторов бесспорным аргументом против диагенетического механизма образования ЖМК. Сам Н. М. Страхов сформулировал этот тезис следующим образом: “Поскольку в пелагиали океана отсутствуют горизонты с восстановительным режимом, очевидно, что питание осадка и Fe-Mn стяжений происходит здесь только за счет наддонной воды” [307, с. 166]. Наряду с этим, многократно отмеченный факт существования в поровых растворах пелагических осадков повышенных по сравнению с морской водой концентраций марганца, железа и других рудных элементов позволил ряду исследователей предположить протекание диагенетических процессов и в пелагических осадках. При этом выделились две тенденции. Согласно одной из них, причиной диагенетического перераспределения компонентов являются процессы, не связанные с органическим веществом. Согласно другой, органическому веществу принадлежит важная роль в преобразовании осадков, но диагенез пелагических осадков обладает специфическими чертами, не свойственными другим типам осадков.

И. И. Волков [64] предположил, что на стадии седиментогенеза происходит недифференцированное накопление в осадочном материале коллоидных форм гидроксидов железа и марганца, обладающих повышенной реакционной способностью и растворимостью. На второй, собственно диагенетической, стадии происходит неравномерная раскристаллизация коллоидов, которая сопровождается снижением растворимости. Следствием этого является возникновение концентрационных градиентов между аморфными и кристаллическими фазами, что вызывает стягивание рудного вещества в конкреции. Процессы перекристаллизации и стягивания действительно могут приводить к агрегированию гидроксидов железа и марганца и их накоплению на границе раздела вода–дно, однако их участием трудно объяснить высокое отношение Mn/Fe в ЖМК, которое в десятки раз превышает это отношение в океанской взвеси и донных отложениях

Другая версия диагенетического формирования ЖМК без участия органического вещества была предложена автором [276], разделявшим ранее традиционную точку зрения о том, что растворенный марганец в морской воде присутствует только в двухвалентном состоянии. В соответствии с этим допущением, в растворах, равновесных с MnO_2 , уменьшение величины pH на единицу должно вызывать увеличение концентрации растворенного марганца в 100 раз. О. В. Шишкина (личное сообщение) неоднократно наблюдала очень низкие величины щелочности в поровых растворах красных глубоководных глин, свидетельствующие о снижении pH на 0,5–1,5 единицы по сравнению с наддонной водой. В соответствии с предполагаемой зависимостью растворимости MnO_2 от pH эти различия должны приводить к возникновению кислотно-основного геохимического барьера, на котором происходит отложение оксидов марганца, растворяющихся в нижележащих слоях осадков. Впоследствии от этих представлений автор был вынужден отказаться, поскольку экспериментальные данные о растворимости MnO_2 показали отсутствие сколько-нибудь значительной зависимости растворимости от величины pH.

К диагенетическим гипотезам можно отнести представления о том, что причиной образования глубоководных ЖМК является растворение неустойчивых биогенных компонентов осадков. Океанские ЖМК располагаются обычно на глубинах, превышающих критическую глубину карбоната накопления, что являлось основанием для вывода о поступлении рудного вещества ЖМК из растворяющегося карбоната кальция [164]. Некоторые из имеющихся данных, казалось бы, подтверждают эти представления. Так, согласно [30], раковины планктонных фораминифер из осадков Индийского океана содержали 0,45% железа и 0,013% марганца. При растворении тонны фораминифер должно высвобождаться 5,15 кг железа и 0,15 кг марганца. Однако выделенные из осадков карбонатные раковины не являются тем исходным веществом, которое первоначально поступает на морское дно, и большая часть металлов в них, по-видимому, имеет вторичное происхождение. Действительно, согласно [409], содержание марганца в раковинах птеропод из водной толщи составляло всего 0,0006%, тогда как в образцах раковин, выделенных из осадков, содержание марганца составляло 0,017%. Таким образом, реальные массы подвижных марганца и

железа, поступающих на дно с биогенными карбонатами, оказываются в десятки и сотни раз меньше, чем по расчетам [30]. Безусловно, осаждение неустойчивого биогенного материала является источником некоторого количества рудного вещества ЖМК, но оно не может приводить к образованию конкреций и по той причине, что отношение Mn/Fe во всех биогенных фазах (карбонатных, органических, кремнистых) заметно ниже 0,1, тогда как в ЖМК это отношение близко к единице.

При детальном изучении распределения органического углерода в верхних слоях глубоководных осадков было обнаружено экспоненциальное снижение содержания органического углерода, которое сопровождалось уменьшением концентрации растворенного в поровых водах кислорода [398, 418, 423]. Эти наблюдения указывали на возможность протекания диагенетических процессов с активным участием органического вещества и возможность восстановительной мобилизации марганца и железа. Более того, в [400] были описаны осветленные пятна в красных глинах и глубоководных карбонатных илах размером от одного до нескольких сантиметров, которые, в отличие от основной коричневой массы осадков, были резко обеднены марганцем при одинаковом содержании железа, что позволяет рассматривать осветленные пятна как проявление локальных восстановительных процессов под действием одиночных остатков органического детрита.

Исследования, проведенные с применением седиментационных ловушек, дают основания для пересмотра сложившихся представлений об отсутствии проявлений восстановительного диагенеза в пелагических осадках. Как было показано в [273, 274], исходный осадочный материал в центральных слабопродуктивных районах океанов даже на глубинах 4–6 км содержит 3–5% органического углерода, т. е. имеет тот же порядок величины, что и содержание органического углерода в осадках шельфа и склонов, где явления восстановительного диагенеза выражены очень ярко. Однако из-за низкой скорости осадконакопления глубоководных осадков окисление органического вещества почти полностью происходит в тонком поверхностном слое и существенным образом не отражается на составе более глубоких слоев. Восстановительные процессы с участием органического вещества локализуются вблизи частиц детрита, и именно здесь возникают условия для мобилизации мар-

ганца и создаются предпосылки для формирования оксидных фаз с высоким отношением Mn/Fe.

Высокие локальные концентрации марганца являются необходимым, но не достаточным условием для формирования ЖМК по двум причинам. Во-первых, если основная мобилизация марганца происходит в тонком поверхностном слое осадков, то благодаря диффузии и периодическому взмучиванию под действием глубинных течений, здесь трудно ожидать стабильно высоких концентраций растворенного марганца, необходимых для формирования ЖМК. Во-вторых, предположение о высоких локальных концентрациях марганца в непосредственной близости от частиц органического детрита не в силах ответить на вопрос о причинах образования крупных ЖМК, так как запас металлов в каждой из локальных зон восстановления невелик. Отсюда следует вывод о том, что для формирования ЖМК необходим процесс, приводящий к концентрации марганца и железа на фоне их низкого общего содержания в растворе и вызывающий быстрое окисление до труднорастворимых форм. Поскольку абиогенным путем этого достичь невозможно, единственным процессом, который допускает выполнение названного условия, следует считать микробиологическую деятельность.

Микробиологические гипотезы генезиса ЖМК [41, 244, 386] основываются на факте присутствия железобактерий в водах океана и донных отложениях. Сам по себе этот факт не является доказательством решающей роли микроорганизмов в образовании ЖМК. Более сильным аргументом следует признать способность микроорганизмов резко ускорять окисление Mn^{2+} и Fe^{2+} . Так, введение железобактерий в воду Цюрихского озера, содержащую 7 мкмоль/л растворенного марганца, привело к резкому уменьшению его концентрации за несколько дней при неизменной концентрации в контрольном опыте [383]. Аналогичные результаты были получены Г. А. Дубининой [385], экспериментально показавшей, что в присутствии железобактерий в воде оз. Пиннус-Ярви за 6–9 дней происходит снижение концентрации растворенного марганца с 3–23 до 0,01 мг/л, тогда как в контрольном опыте содержание растворенного марганца не изменялось в течение года.

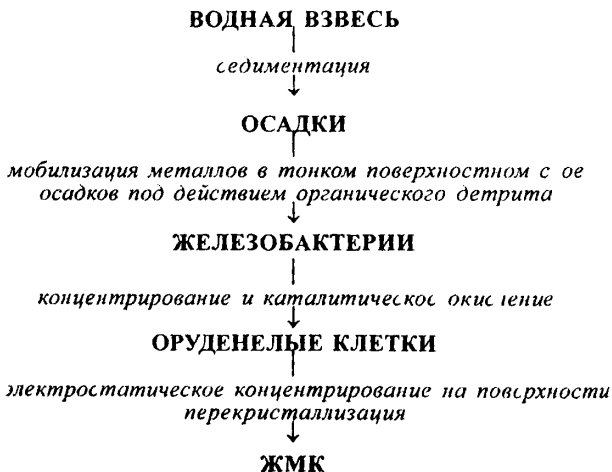
Исследования по физиологии и экологии железобактерий показали, что способность окислять восстановленные формы растворенного железа и марганца, а также концентрировать их на повер

хности клеток, связана с необходимостью нейтрализации перекиси водорода, которая выделяется этими бактериями при метаболизме [92]. Присутствие растворенных двухвалентных железа и марганца является необходимым условием существования железобактерий, которые, к тому же, лучше развиваются в бедных органическим веществом средах, т. е. в условиях, характерных для непродуктивных пелагических областей океанов.

Для генезиса ЖМК важное значение имеет способность железобактерий концентрировать марганец и железо в клетках из сильно недосыщенных растворов — то, что не может происходить абиогенным путем.

Продукты бактериального метаболизма — оруденелые клетки, содержащие оксиды марганца и железа, — способны агрегироваться в более крупные образования и в конечном счете давать ЖМК, причем на этой стадии помимо механизма стягивания важную роль могут играть эффекты электростатического отталкивания одноименно заряженных частиц диоксида марганца и глинистых минералов [417].

На основе изложенного анализа основных гипотез генезиса ЖМК и их аргументации можно предложить следующую схему формирования пелагических конкреций:



Предлагаемая гипотеза имеет одно уязвимое место, связанное с необходимостью объяснения причины того, почему ЖМК, располагаясь на границе вода—дно и обладая растворимостью, во много раз большей, чем содержание марганца в морской воде, не только не растворяются, но и растут. Показано, что седиментационный поток марганца на дно океана в пелагиали составляет порядка $(4-12) \cdot 10^{-7}$ г/см² год, что как минимум в 10 раз превышает максимальную оценку потока растворения [277]. Отсюда следует, что накопление марганца и железа на поверхности пелагических осадков и формирование ЖМК является динамическим процессом, который контролируется соотношением потоков седиментации и растворения

3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ТЕХНОГЕННЫХ И ПРИРОДНО- ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

3.1 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ И ФОРМИРОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В XXI в. горная промышленность вошла с рядом нерешенных, но весьма актуальных задач. Главные из них – существенное *истощение минеральных ресурсов* (разведанных в доступной части литосферы) и значительное *загрязнение окружающей среды* отходами горного и обогащательного производств.

Анализ кризисной ситуации, сложившейся в настоящее время в минерально-ресурсном комплексе планеты, показывает, что основная ее причина – использование в горнопромышленной деятельности концепции экстенсивного недропользования, приведшей к значительному ухудшению качества и исходных характеристик большинства месторождений полезных ископаемых.

От первобытных времен и до середины XX в. сущность методов горного дела оставалась неизменной (рис. 3.1): кайло и лопату сменили экскаваторы (механическая лопата), а корзины – вагонетки и думпкары. Очевидно, что дальнейшее нарастание объемов добычи минерального сырья (при одновременном уменьшении содержания полезных компонентов в рудах) приведет к еще более значительному увеличению объемов отходов – горной массы отвалов, хвостохранилищ и, как следствие, к росту негативного техно-

**Рис. 3.1. Развитие горного дела
в различные исторические периоды**

Основные этапы	Полный переход на биосферопроизводящие технологии							
	Создание ресурсо-производящих технологий							8
	Минимизация нагрузки на окружающую среду						7	7
	Обеспечение безопасности продуктов в процессе их использования					6	6	6
	Минимизация затрат в производстве				5	5	5	5
	Развитие индустрии комфорта			4	4	4	4	4
	Усиление специализации труда		3	3	3	3	3	3
	Создание первобытных орудий труда	2	2	2	2	2	2	2
	Выживание и приспособление к окружающей среде	1	1	1	1	1	1	1
1 млн лет до н. э.		100 тыс лет назад	IV VII вв. н. э.	X XVIII вв	XIX в. – 1-я половина XX в	40–50 гг. XX в.	60–70 гг XX в	2000
								2 50

Периоды

генного воздействия со стороны горного комплекса на окружающую природную среду.

Поэтому в настоящее время крайне необходима разработка и использование принципиально новой концепции освоения минеральных ресурсов нашей планеты.

Данная концепция должна базироваться на следующих принципах

Предварительная и целенаправленная геохимическая подготовка месторождений полезных ископаемых (расположенных на месте естественного залегания в литосфере) к последующему их освоению, проводимая еще на стадии геологоразведки.

Обеспечение техногенного геохимического воспроизводства минеральных ресурсов (не путем их поиска и разведки, как понимают данный термин геологи, а за счет искусственного рудообразования) как на дневной поверхности, так и в недрах.

Контролируемое изменение состояния сбрасываемых минеральных отходов добычи и переработки, адаптированное к геохимическим особенностям ландшафта, расположения и функционирования горного предприятия (рис. 3.2).



Рис. 3.2. Базовые принципы стратегии освоения минеральных ресурсов

Достаточно полно такая концепция (работа над которой ведется нами с 1987 г.) впервые была сформулирована К. Н. Трубецким и А. Е. Воробьевым [326, 327] После ее выдвижения (технологические элементы концепции защищены автором более чем 100 ав

торских свидетельств СССР и патентами РФ на изобретения) не которые фрагменты концепции изложены уже значительным числом различных ученых и во многом совпадают или дополняют друг друга.

Помимо расположения относительно земной поверхности целе направленное геохимическое улучшение исходных свойств полезных ископаемых может быть классифицировано по ряду признаков:

1) по механизму преобразования горных пород и минералов химическое, электрохимическое, микробиологическое и механическое (в случае использования электрохимического воздействия особую значимость приобретают принципиально новые научные достижения, полученные академиком В. А. Чантурия);

2) по способу осуществления миграции – с помощью гравитационных, электромагнитных, тепловых, радиоактивных и других сил;

3) по виду активных агентов – минеральные и органические кислоты, щелочи (например, гидроокиси аммония и натрия), соли (сульфат и хлорид трехвалентного железа, карбонат, хлорид, цианид, сульфид и тиосульфат натрия и др.), растворенные в воде газы (главным образом аммиак, двуокись серы, хлор и кислород).

Практическое применение разработанных принципов и классификаций возможно на основе следующих положений.

Так, *геохимическая подготовка месторождений полезных ископаемых*, расположенных непосредственно в недрах литосферы может быть обеспечена процессами природного (естественного) вскрытия тонкодисперсной минерализации. Например, в России около трети месторождений разведанной минерально-сырьевой базы коренного золота слагают руды с тонкодисперсной вкрапленностью золотинок [336]. Значительная часть из этих объектов (вследствие отсутствия эффективной промышленной технологии переработки подобного сырья) относится к резервным. Поэтому целесообразны разработка и предварительное (до начала промышленного освоения) использование технологий, позволяющих с течением времени (под действием природных химических агентов, естественного электрического тока, физического выветривания) обеспечить хотя бы частичное вскрытие руд на месте их залегания

В частности, предварительную геохимическую подготовку месторождений (особенно после вскрытия открытыми выработками) можно обеспечить обработкой слагающих их руд водой содержа-

щей легкокристаллизующиеся соли. При осуществлении этого процесса происходит миграция и распределение (насыщение пор, междукристаллических дефектов, трещин) солей в массиве некондиционных руд. После прекращения подачи растворов обеспечивается осаждение солей с одновременным увеличением объема, что приводит к частичному механическому разрушению изначально некондиционных руд и раскрытию мелкодисперсной минерализации [71].

Наряду с тонкодисперсными рудами, значительную часть (в сумме с первыми составляющую свыше 50% всех разведанных минерально-сырьевых ресурсов золота) резервных месторождений России составляют золотосодержащие руды с повышенным содержанием органических соединений (прежде всего углистого вещества) и технологически вредных примесей (мышьяка, меди, сурьмы). Технологии, позволяющие снизить исходную концентрацию подобных нежелательных примесей в минеральном сырье (например, в процессе окисления или естественного селективного выщелачивания) еще в период его залегания в недрах литосферы, также необходимо отнести к числу приоритетных направлений совершенствования горных работ.

Но самая главная особенность разработанной концепции – *перераспределение в горном массиве полезных компонентов некондиционных запасов до образования техногенных руд или другого промышленно значимого минерального сырья* [322].

Согласно выработанной нами идеологии [68], основой совершенствования горных технологий в настоящее время должна быть традиционная для сельского хозяйства и биосферы в целом концепция *“воспроизводства”*. Как и для живых биологических объектов биосферы, воспроизводство минеральных ресурсов обязано, прежде всего, процессам миграции и концентрации вещества, рассеянного в пространстве, а также изменению его исходного качества. Таким образом, ресурсовоспроизводящие горные технологии предусматривают не количественное получение новых, а только перераспределение имеющихся элементов в пространстве горного массива или преобразование (улучшение) исходных свойств и форм нахождения минерального сырья [325].

При разработке подобной идеологии учитывалась имеющаяся **неравномерность распределения полезных компонентов в массиве горных пород**. По ориентировочным геологическим подсчетам в

богатых месторождениях содержится 5% общего количества полезных компонентов, в рядовых – 30%, а в бедных (убогих) – уже 65% [11]. Наибольшее абсолютное количество полезных компонентов находится не в месторождениях полезных ископаемых, а в недоступном (для современных технологий переработки) месте во вмещающих породах. Это предопределило необходимость разработки пионерных технологий воспроизводства минеральных ресурсов в недрах литосферы.

Масштабы предварительной геохимической подготовки месторождений полезных ископаемых, а также техногенного воспроизводства минерального сырья зависят от многих факторов, наиболее существенными из которых являются:

- геолого-структурные и морфологические особенности залегания рудных тел или зон;
- вещественный состав и физико механические характеристики вмещающих пород;
- содержание металлов в рудах и вмещающих породах,
- гранулометрический состав руд или самородных металлов,
- состав и тип активных агентов, используемых для перераспределения полезных и технологически вредных элементов;
- формы миграции и концентрации металлов (полезных компонентов);
- состав, физико-химические свойства и гидродинамические характеристики металлоносных растворов;
- вид и показатели применяемых геохимических барьеров.

Целенаправленное улучшение свойств полезных ископаемых в горном массиве – это геохимический процесс, включающий отделение (с помощью активных агентов или воды) одного или нескольких ценных компонентов от породы, миграцию металлоносных растворов и осаждение полезных компонентов в локализованном объеме под действием геохимических барьеров. При этом цель улучшения свойств полезных ископаемых – искусственное внутримассовое обогащение ограниченной части до промышленных значений, что дает возможность получения техногенных руд с последующим их вовлечением в металлургический передел

Таким образом, процесс техногенного воспроизводства минеральных ресурсов базируется, прежде всего, на естественном выщелачивании полезного компонента из металоносных пород,

целенаправленной миграции металлоносных растворов и его осаждении в пределах бедных и убогих руд, что обеспечивает повышение концентрации полезного компонента до уровня кондиционных руд. Промышленное применение дополнительных активных агентов, подаваемых искусственно (пара, газов и т. д.) в этой технологии в настоящее время неприемлемо по причинам экономического характера: с учетом длительности процессов воспроизводства минерального сырья (минимальный период которых исчисляется от десятков лет) данные технологии становятся нерентабельными. Поэтому наиболее эффективным для перераспределения металлов является использование природных активных реагентов, образующихся непосредственно в горном массиве (например при окислении сульфидов).

Весьма важным положением разработанной концепции также является осуществление техногенного переосаждения полезного компонента (металлов) не на "пустые" (с кларковым содержанием) породы (что при их последующей переработке привело бы к отрицательному экономическому эффекту), а на прежде некондиционные (по отдельным показателям) или бедные (убогие) руды. Только в данном случае возможен существенный экономический эффект в будущем. Этот подход эффективен как для ранее сформированных техногенных минеральных объектов, так и для природных (геогенных) месторождений, расположенных в литосфере [72]. При осуществлении ресурсовоспроизводящих технологий не обходимо учитывать то, что наиболее важную роль в перераспределении полезных компонентов имеют форма и вид их геохимических соединений. Существенным элементом механизма техногенного рудообразования служат *геохимические барьеры*, т. е. зоны с резко различающимися геохимическими свойствами. Техногенное осаждение большинства металлов в горном массиве возможно на таких барьерах, как гидродинамический, сорбционный, окислительный, восстановительный, кислый, щелочной, радиационно-химический (выделенный нами), испарительный [326].

Например, гидродинамический барьер весьма эффективен при перераспределении как малорастворимых благородных металлов (Au, Pt), так и легкорастворимых (Cu, U, Zn, Pb) полезных компонентов (даже в химически одинаковой вмещающей среде). В последнем случае взрывными технологиями создают фильтрационную

неоднородность путем обеспечения в зоне выщелачивания метал-
лосодержащих пород более проницаемой среды (например, свыше
30 см/ч), а в зоне концентрации полезного компонента – менее про-
ницаемой (ниже 5 см/ч). Кроме резкого изменения интенсивности
миграции потока металлоносных вод образующий гидродинамичес-
кий барьер характеризуется также изменением pH и Eh растворов.

Подобные ресурсовоспроизводящие технологии естественным
образом реализовались на Садонском руднике (рис. 3.3): при пло-
щади проекции отработанных пространств до 1500 т/м² в восточ-
ной зоне геогенного месторождения уже заложено до 60 000 тыс. т
техногенной рудной массы, в западной – более 40 000 тыс. т [70].
В этой минеральной массе содержание свинца составляет около
0,32% и цинка – 0,68%, следовательно, запасы свинца на сформир-
ованном техногенном месторождении достигают более 300 тыс. т
цинка – до 700 тыс. т. Заложенные в пустоты геоматериалы (кро-
ме различного содержания полиметаллов) характеризуются суще-
ственной фильтрационной неоднородностью, приводящей к возник-
новению контрастных гидродинамических барьеров. Другим при-
мером может служить техногенное месторождение, сформирован-
ное на Холстинском руднике, где с начала его эксплуатации в 1956 г
в отработанном пространстве было накоплено более 80 тыс. т ме-
таллосодержащей минеральной закладки с содержанием 0,5% свин-
ца и 0,7% цинка, также обладающей значительной фильтрационной
неоднородностью

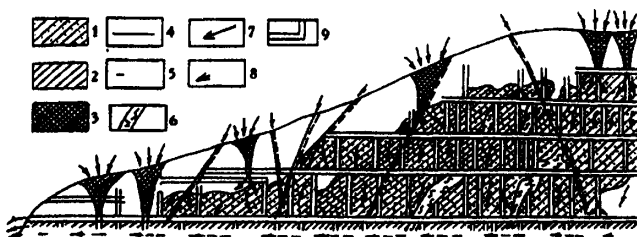


Рис. 3.3. Разрез техногенного месторождения в недрах Садонского рудника:

1, 6 – закладка; 2 – бедные руды; 3 – обрушенные породы; 4, 5 – тектонические разломы; 7, 8 – атмосферные и металлосодержащие воды
9 – горные выработки

Для практического осуществления технологии ресурсовоспроизводства кроме гидродинамического целесообразно использование и физико-химических барьеров. Так, смешение кислых и щелочных вод Урупского рудника существенно изменяет pH среды и вызывает осаждение меди и полиметаллов: пироксиды меди из рудничных вод осаждаются при $\text{pH} = 5.5\text{--}5.0$, а цинка – при $\text{pH} = 6.5\text{--}7$. Для сернокислых сред наиболее вероятное окисление галенита приводит к образованию англезита, тинарита, биверита по следующим реакциям:



Рис. 3.4. Выход техногенного геля выработки Садонского рудника

Слои цинкового техногенного геля были обнаружены и на штольнях № 1 и № 2 Какадурского участка Фиагдонского рудника, а также в выработках Садонского и Архонского рудников (рис. 3.4).

Экспериментальные исследования осаждения Pb-Zn-Cu показали принципиальную возможность формирования техногенных руд и выделения каждого металла в зависимости от изменения условий миграции. Так, в нейтральной и повышенной щелочной обстановках Pb и особенно Zn подвижны, а Cu осаждается.

Свинец и цинк осаждаются зачастую в виде гидроцеруссита и гидроцинкита, а медь – в виде основных сульфатов.

В данном случае возможны два принципиальных варианта – целенаправленное образование (или усиление имеющихся возможностей) в горном массиве техногенных геохимических барьеров (например, закачкой через скважины растворов с определенными веществами, бактериями и микроорга-

низмами) или искусственное смешение растворов, предварительно пропускать через зоны месторождения с резко различными свойствами и содержанием металлов. Последний вариант наиболее предпочтителен при осуществлении воспроизводства минеральных ресурсов на сложноструктурных месторождениях полезных ископаемых.

Если кислые рудничные воды (переносящие минеральные вещества) проникают сквозь карбонатные породы или напрямую смешиваются с щелочными водами, то металлы осаждаются в пределах локальных участков или блоков. Так, воды жилы "Южная" Архонского рудника при $\text{pH} = 2$ содержат кроме $3.5\text{--}5 \text{ кг/м}^3$ цинка и некоторое количество индия и кадмия. Например, индий, представленный сульфидом In_2S_3 , при окислении переходит в трехокись In_2O_3 или в $\text{In}(\text{OH})_3$. Германий при воздействии растворами соляной кислоты переходит в германиевые кислоты GeO_2 и оксихлориды германия GeOCl_3 и GeOCl_2 . После их смешивания с водами нижних горизонтов геогенного месторождения исходная кислотность снижается до $\text{pH} = 5.5\text{--}6.0$, а индий и кадмий выпадают в осадок.

Обследование отработанных пространств на рудниках Садонского рудного поля [147] показало, что подобные процессы всюду имеют место, но находятся на различных стадиях (рис. 3.5). О стадиях развития окислительных и ресурсовоспроизводящих процессов можно судить по составу рудничных вод, истекаемых из отработанных пространств. Ранним стадиям отвечает высокое содержание в них цинка и низкое железа; поздним стадиям, наоборот, – низкое содержание цинка и высокое – железа (из которого около 50% представлено трехвалентной формой)



Рис. 3.5 Корка техногенного геля

Развитие подобных процессов обуславливает:

- благоприятный химико-минералогический состав руд: высокое содержание сульфидов, сульфаты которых имеют высокую растворимость в воде, наличие карбонатов (способствующих созданию щелочных барьеров и, следовательно, интенсивному переосаждению металлов), полиминеральный состав руд, равномерное распределение и высокое содержание железных сульфатов, что обеспечивает активность электродных процессов и достаточную кислотность образующихся растворов;
- высокую проницаемость вмещающих металлосодержащих пород и массива закладки;
- наличие воды в количестве, достаточном для выщелачивания и транспортировки металлов;
- наличие парникового эффекта (повышенная влажность воздуха и тепло);
- возможность использования энергии недр (геотепло, давление).

На состав техногенных руд оказывает первоочередное влияние геохимическая обстановка. Так, при осаждении Pb и Cu при наличии гуминовой кислоты и при незначительных концентрациях H_2S (~10 мг/л) в кислой среде образуются смешанные медно-свинцовые руды, при отсутствии – свинцово-медные [125].

В случае техногенного воспроизводства золотосодержащих руд золото (зачастую представленное в гипергенных месторождениях тонкодисперсной фазой в сульфидах), при окислении минералов кислого ряда (гидрогетита, оксидов марганца, ярозита, лепидокрокита) выщелачивается растворами активных агентов (рН которых ниже 4), а затем переосаждается на искусственном сорбционном барьере, например, из каолинита (10–40%) или щелочном барьере (из кальцита, алунита, монтмориллонита, гетита, гидрослюд) – 50–60%.

Следующий аспект разработанной нами концепции объясняется тем, что сложившийся минерально-сырьевой комплекс является существенным *загрязнителем биосферы*. Имеющийся подход в современном природопользовании (основанный на возможностях естественного рассеивания предварительно разбавленных минеральных и жидких отходов) даже не предполагает их ассимиляцию и включение в планетарный биогеохимический круговорот элементов

В настоящее время уже необходимо учитывать и то, что формы нахождения большинства химических элементов во многом предопределяют последующую возможность их растворения, миграции, концентрирования, т. е. перераспределения в окружающем пространстве, а также величину включения в биологические циклы живого вещества. Этот очень важный аспект регулирования взаимодействия человечества с биосферой был исследован нами благодаря интеграции Российской академии наук с Высшей школой, а именно интеграции между ИПКОН РАН (возглавляемым академиком К. Н. Трубецким) и МГГУ (руководимым член.-корр. РАН Л. А. Пучковым).

При перераспределении токсичных элементов (главным образом тяжелых и цветных металлов), при их миграции и концентрации на геохимических барьерах, осуществляется трансформация и исходных форм их нахождения [102]. Например, содержание основных форм миграции меди в водных потоках рассеяния в непосредственной близости от Удоканского месторождения изменяется от 80 (Cu^{2+}) до 0,5% (CuSO_4°). На расстоянии 300–600 м от этого месторождения содержание Cu^{2+} резко (до 25%) уменьшается, с одновременным ростом концентрации комплексов CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2^\circ$ и CuCO_3° . Такое поведение соединений меди объясняется прежде всего изменением значения pH и Eh водных растворов.

При первоначальном загрязнении прилегающей к месторождению территории гидроксидом меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, это исходное соединение последовательно проходит несколько форм нахождения в твердой фазе: водорастворимую, обменную, карбонатную, органическую, аморфную (связанную с гидроксидами металлов) и силикатную (связанную с легкоразрушаемыми силикатами).

Так, с течением времени после загрязнения почв основной формой нахождения медь становится карбонатной (60%). Затем следуют аморфная (20%) и органическая (10%) формы. Силикатная форма имеет меньшее распространение (6%), а остальное – водорастворимая и обменная формы (низкие показатели объясняются их выносом с загрязненной территории).

К подобному изменению исходных форм нахождения меди при водит и ее концентрация на различных геохимических барьерах. Например, на сорбционном геохимическом барьере происходит увеличение органической и аморфной форм, что связано со своей

ствами сорбирующих минералов, а действие щелочного барьера проявляется в существенном увеличении аморфной формы нахождения меди.

В условиях обработки Джезказганского и Коунрадского месторождений установлено, что в поверхностных условиях первичные сульфиды меди (халькозин Cu_2S , дигенит $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ и джарлеит $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$) на начальных стадиях окисления переходят в нестехиометричные маломедистые сульфиды: анилит ($\text{Cu}_{1,75}\text{S}$) – джирит ($\text{Cu}_{1,6-1,5}\text{S}$) – спионкопит ($\text{Cu}_{1,4}\text{S}$) – яроуит ($\text{Cu}_{1,1}\text{S}$), последовательно замещающие друг друга [73]. Конечным сульфидным минералом этой последовательности является ковеллин (CuS). Увеличение дефицита меди в наблюдаемом ряду сопровождается возрастанием доли двухвалентной (окисленной) меди в кристаллической решетке минералов.

Преобразования связаны с постепенным выщелачиванием меди и компенсацией возникающих вакансий в кристаллической решетке минералов за счет окисления части оставшихся катионов до двухвалентного состояния.

При переосаждении руд образование сульфидов связано с реакцией восстановления меди из растворенных форм, вследствие чего имеет место тенденция к увеличению соотношения Cu/S в новообразованных сульфидных минералах. Основным продуктом этих реакций является джарлеит ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$) – нестехиометричный полиморф халькозина, более устойчивый в условиях земной поверхности, чем Cu_2S . В его кристаллической решетке, как и в других нестехиометричных минералах системы Cu-S , наряду с одновалентной присутствует и двухвалентная медь, что связано с наличием повышенных объемов кислорода в этой зоне.

Уровень имеющихся знаний об устойчивости минеральных форм в условиях земной поверхности и термодинамике процессов их трансформации уже позволяет сформулировать основные требования к составу и физическому состоянию размещаемых в биосфере минеральных отходов и жидких стоков горного производства. Эти требования состоят в следующем.

При проектировании горных предприятий необходим обязательный учет ландшафтно-геохимических условий прилегающих территорий, заключающийся в оценке способности в перераспределении попавших в их пределы загрязнителей содержания дефицит-

ных и избыточных элементов а также показатели их биологического поглощения.

Перед складированием целесообразно придание образующимся минеральным отходам (горной массе отвалов, пескам хвостохранилищ) оптимальных геохимических свойств [69, 234]. Например, соединения токсичных элементов должны обладать низкой термодинамической активностью, дефицитные элементы – находиться в легкорастворимой форме

В заключение необходимо отметить, что современные горные технологии должны обладать как ресурсовоспроизводящими так уже и биосфероулучшающими функциями

3 2 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМАХ БАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ЗОНЫ

Кайнозойская история развития геохимических ландшафтов Байкальской рифтовой зоны (БРЗ) тесно связаны с неоген-четвертичной тектономагматической активизацией. Активизация определила обновление глубинных разломов, блоковое строение фундамента – чередование горных хребтов и межгорных впадин, вулканическую и гидротермальную деятельность, нарушение гидрогеологических структур, высокую сейсмичность. Климатические изменения, глубокое расчленение рельефа, горное оледенение, водная и ветровая эрозии, вскрытие геохимически специализированных формаций (ГСФ) и рудных полей способствовали развитию разнообразных геохимических процессов и барьеров в зоне гипергенеза и ландшафтах.

БРЗ расположена в умеренной гумидной зоне, в переходной полосе от сплошной мерзлоты к островной. Здесь сочетаются ландшафты гольцового, таежного и степного типов. В байкальских и забайкальских впадинах распространены таежные, степные, лесостепные, луговые и озерно-болотные ландшафты, на геохимические особенности которых оказывают влияние термы, тепловые потоки, выходы метана, углекислого газа, сероводорода, азота, нефти, а также разнообразные структурно-металлогенические зоны и рудные поля

Проблема геохимии ландшафтов, геохимических барьеров и рифтогенеза рассмотрена А. И. Перельманом и А. Е. Самоно-

вым [243] Отмечено высокое геохимическое своеобразие ландшафтов рифтовых зон. На Витимском плоскогорье – краевой части БРЗ в формировании геохимических ландшафтов содового класса велика роль неоген-четвертичного базальтового вулканизма. Из глубинных содовых вод зон разломов редкие элементы осаждались на восстановительных (резко глеевом и сульфидном), кислом сорбционном и термодинамическом барьерах

На развитие ландшафтов БРЗ большое влияние оказало возникновение криолитозоны, которая сохранилась на значительных площадях. В мерзлотных ландшафтах и на выходах трещинных вод проявились разнообразные геохимические барьеры, на которых произошло накопление песчаных и лессовых отложений, солей, различного генезиса россыпей травертинов гейзеритов лимонитов наледей и др.

Мерзлотные геохимические ландшафты БРЗ формируются на ГСФ – ураноносных, черносланцевых, фосфатоносных, бокситоносных, карбонатных, угленосных и рудных полях, где возникают разнообразные геохимические обстановки и геохимические барьеры. Здесь известны очаги эндемических заболеваний домашних животных и населения. Возникли экологические проблемы с разработкой месторождений Au, U, W, Mo, F, Be и месторождений угля и в связи с подъемом уровня воды в Байкале после строительства Иркутской ГЭС, Байкальского ЦБК и Селенгинского БКК.

В соответствии с классификацией геохимических барьеров А. И. Перельмана [217] в рудных полях, зонах разломов, на ГСФ и ландшафтах в концентрации химических элементов и минералов большую роль играют механические, физико-химические биогеохимические и техногенные барьеры.

Механические барьеры. С участием водных потоков в рудных районах происходит формирование россыпей в речных долинах и суффозионных ореолов на курумовых склонах гольцовых ландшафтов. На курумовых склонах мелкозем, образовавшийся при многократном промерзании и оттаивании, переносится в основном под поверхностными водными потоками. Быстрая фильтрация атмосферных осадков сквозь глыбовую толщу курумов обуславливает промывной режим и избирательный вынос тонкого материала из нижних слоев. Вымывание, перенос и отложение мелких минеральных частиц надмерзлотными водами в толще курумов рассматри

вается как механическая суффозия. На курумовом склоне, в турбулентном водном потоке создается подъемная сила для отрыва и переноса во взвешенном состоянии мелких частиц. Тонкий материал, мобилизованный с курумовых склонов, осаждается в подножии склонов и в ледниковых озерах. Границы курумового склона и подножия рассматривается как механический барьер. Он образуется при смене высокого гидравлического градиента в результате резкой потери скорости водного потока – уменьшения интенсивности механической миграции [316, 321]. Воды у подножия курумового склона характеризуются значительными концентрациями взвеси и высокими скоростями ее осаждения. На механическом барьере склоновые воды теряют основное количество взвешенного материала, осаждающегося у подножия склона или в озере.

С механическими барьерами связано формирование суффозионных ореолов рудных месторождений. Нами разработан способ поисков рудных месторождений по суффозионным ореолам (а. с. СССР № 637693). Способ позволяет обнаружить зоны минерализации, перекрытые курумами.

При криогенном выветривании золоторудных месторождений мелкое и тонкое золото водными потоками выносятся к подножью склона и в ледниковое озеро. Крупное золото концентрируется вблизи рудных зон, образуя элювиально-склоновые россыпи. Ледниковые озера представляют благоприятные ловушки для тонкого и мелкого золота, образования золотоносных илов. В озерных илах карового озера Пионерского месторождения в Восточном Саяне накапливается тонкое золото, преобладающие (около 90%) размеры золотин 3–5 и 5–9 мкм [321]. При благоприятных геолого-геоморфологических условиях и наличии богатых коренных источников золота в ледниковых озерах могут накапливаться значительные залежи тонкого и мелкого золота.

Механические барьеры суффозионного типа образуются при выветривании крупнообломочных отвалов карьеров, штолен, шахт при разработке золоторудных и редкометалльных месторождений в гольцовых и таежных ландшафтах.

В гольцовых ландшафтах в подножии склона накопление на механическом барьере тонкодисперсных отложений благоприятствует развитию мхов, трав, кустарников, древесной растительности – биогеохимического барьера. Накопление тонкого материала спо-

способствуют развитию и почвенного покрова. Озера по мере заиливания превращаются в заболоченные луга с торфяником – сорбционно-глеевый и биогеохимический барьеры. Появление растительности в гольцах в подножии курумных склонов и по ледниковым долинам привлекает животных – пищух, полевок, зайцев. Летом сюда приходят олени и изюбры, которые в рудных полях находят “природные солонцы” – глины, квасцы.

В Прибайкалье и Забайкалье субширотные и субмеридиональные горные хребты представляют мощные барьерные зоны – механические барьеры на пути влагонесущих воздушных потоков. На северных и северо-западных склонах хребтов с обилием осадков (800–1600 мм/год) произрастают темнохвойные леса.

Северный крутой глубокорасчлененный макросклон Хамар-Дабана, обращенный к Байкалу, покрыт темнохвойными лесами кедровыми мохово-травяными, кустарничково-зеленомошными, пихтовыми травяно-зеленомошными. В верхнем поясе гор с избыточным увлажнением распространены гольцовые и подгольцовые высоко- и низкотравные луга в сочетании с кустарниками и горными тундрами. Горные темнохвойные высокопродуктивные леса и субальпийские луга Хамар-Дабана представляют мощную биогеохимическую барьерную зону, обладающую большим запасом биогеохимической энергии живого вещества и высоким биоразнообразием. Барьерная зона имеет особое водоохранное значение для Байкала, выполняет почвозащитные, противоселевые, снегосборные природоохранные функции. Из этой барьерной зоны в Байкал поступает большое количество растворимых органических веществ.

Периодически выпадающие ливневые осадки вызывают селевые паводки с катастрофическими разрушениями железной и автомобильной дорог и мостов на южном побережье Байкала. На северных таежных склонах Хамар-Дабана выпадает основное количество техногенных аэрозолей, выносимых северо-западными ветрами из Иркутско-Черемховского и Братско-Усть-Илимского промышленных районов, а также из местных источников загрязнения, расположенных в южной части котловины Байкала (городов Слюдянка, Каменск, Байкальского ЦБК и Селенгинского ЦКК).

В верхнем плейстоцене-голоцене в условиях сухого и холодного климата в перигляциальных ландшафтах: тундростепях, степях, полупустынях господствовали сильные северо-западные ветры.

В межгорных котловинах и речных долинах они разведали песчаные толщи нижнего-среднего плейстоцена и переносили пески на предгорья и склоны средневысотных хребтов. Древние золотые пески, покрытые сосновыми и сосново-лиственными лесами, занимают большие территории на северных склонах хребтов в бассейне Селенги. Большие массы золотой пыли аккумулировались в ветровой тени и при снижении скорости ветра, формируя лессовые покровы. Лессовидные суглинки сосредоточены в низких водоразделах, по увалам и склонам гор, заполнили мелкие котловины. Кальциевые ландшафты лесостепей, степей на лессовых отложениях являются продуктивными землями – пашнями и пастбищами а также охотничьими угодьями с природными “солонцами”.

Кислородные барьеры характерны для низинных болот и зон разломов, приурочены выходам глеевых и сернокислых вод. Летом на болотах происходит выпадение железистых осадков – проявление деятельности кислородно-сорбционных барьеров. Высокие концентрации в них Ca, P, Mg, S, Mn связаны с биогенной аккумуляцией. Активные сорбционные свойства железистых осадков, определенные наличием в них гидроокислов железа, марганца, кремнезема и органических веществ, способствуют обогащению их рудных элементов. Особенно активно накопление рудных элементов происходит в железистых осадках болот вокруг рудных месторождений с сульфидной минерализацией [313]. Коэффициент концентрации (КК) их имеет следующий ряд: As (25); Mn, Mo, Zn, Co, Ba, Pb, Au (от 7,0 до 1,0); F, Sn, Sr, Ni, Cu, V (от 0,6 до 0,1).

Характерны аномалии: Pb, Zn, Cd, Ag в торфах и железистых осадках для заболоченных флангов Холоднинского колчеданно-полиметаллического месторождения; Mo, Cu, Au, As, Ag – Харасанского рудного поля с медно-молибденовой и золотосеребряной минерализацией; Au, Ag, Pb, Cu – Ирокиндинского убогосульфидного золото-кварцевого месторождения. На болотах с торфами и железистыми осадками формируются комплексные геохимические барьеры (био-геохимические, глеевые, кислородные, сорбционные).

Кислородные барьеры широко представлены на побережье Банкала и других озер на границе болотных вод и вод озера. Из глеевых железистых вод болот, на кислородном барьере, на контакте их с кислородными водами озер осаждаются гидроокислы железа, окрашивая в красный цвет пляжевые пески и галечники. Кисло-

родные барьеры формируются вокруг заболоченных дельт рек Селенги, Верхней Ангары и Баргузина.

Кислородные барьеры можно наблюдать по руслам горных рек при впадении в них глеевых железистых ключей, дренирующих заболоченные водоразделы. Так, на Холоднинском колчеданно-полиметаллическом месторождении ключ Авгит, стекающий с верховых и склоновых болот междуречья Тья-Холодный (северо-западный фланг месторождения), ниже впадения его в р. Холодную окрашивает аллювий в краснобурый цвет на протяжении 300 м. В гольцовых ландшафтах высоких заболоченных плато на черносланцевых толщах с сульфидной минерализацией аллювий многих мелких ключей красный за счет активного осаждения гидроокислов железа из глеевых склоновых вод. Кислородный барьер в гольцовых и таежных ландшафтах на болотах возникает и вдоль колеи вездеходов, тракторов, автомашин, которые вскрывают глеевые надмерзлотные воды. Обильное осаждение гидроокислов железа на болотах вдоль колеи колесного и гусеничного транспорта – характерное явление для многих районов.

Кислородные барьеры широко проявлены в активизированных зонах разломов БРЗ. С этим барьером связано ожелезнение и омарганцевание зон трещиноватости, образование разломных лимонитов [314]. Залежи лимонитов известны в гольцовых ландшафтах Северного Прибайкалья среди вулканогенно-терригенных отложений верхнего протерозоя с горизонтами черных сланцев с сульфидной минерализацией. На Холоднинском колчеданно-полиметаллическом месторождении разломные лимониты обогащены Zn, Pb, As, Ag, Cd (КК от 60,0 до 5,0). Лимониты связаны с выходом железистого источника вдоль разлома, пересекающего на глубине колчеданно-полиметаллическую залежь. Источник с отложением охры посещают изюбры, сохатые и медведи. Они пьют минеральную воду, поедают охры.

В Западном Прибайкалье в сухих степях и лесостепях Приольхонья с кислородным барьером связано образование более 20 месторождений и рудопроявлений бурых железняков и окислов марганца с повышенными содержаниями Ni, Cu, Co, As, V, Mn, Sn. Из этих месторождений курыкане в железном веке добывали и выплавляли железо. Приольхонье было центром черной металлургии Прибайкалья

На Черемшанском месторождении химически чистых кварцевых песчаников верхнего протерозоя на участках ожелезнения зон дробления и трещиноватости некоторые блоки песчаников продуктивного пласта некондиционные из-за высокого (1,0–1,5%) содержания железа, которого в 15–20 раз больше, чем в обычных чистых пластах. Железо, марганец и другие рудные элементы привнесены в кварцевые песчаники трещинными водами из нижележащей черносланцевой толщи с сульфидной минерализацией. Лимониты, заполняющие трещины в кварцевых песчаниках, отличаются аномально высокой концентрацией Mo, Cu, Pb, Zn, Bi, Si, Ag, Ba, Ni. На этом месторождении к очагам разгрузки глеевых железистых вод из зоны разлома в черносланцевой толще приурочена залежь лимонитовых охр.

Кислородные барьеры используются для геохимической характеристики зон ожелезнения и омарганцевания разломов, поисков рудных месторождений, перекрытых ледниковыми, озерными, склоновыми отложениями и болотами. Ожелезненные ледниковые, пролювиально-селевые и склоновые отложения с лимонитовыми охрами часто представляют линейные очаги разгрузки железистых вод вдоль новейших разломов. Последние периодически раскрываются во время сильных землетрясений и по ним поднимаются железистые воды. Лимонитовые залежи и ожелезненные осадки четко трассируют направление молодых разрывов по которым шла разгрузка подземных вод.

С щелочными барьерами связаны инфильтрационные карстовые месторождения фосфоритов. Это Озерное и Сарминское месторождения в Западном Прибайкалье, Харанурское – в Восточном Саяне и ряд рудопроявлений в Прихубсугулье. Указанные экзогенные месторождения генетически связаны с фосфоритоносными карбонатными, кремнисто-карбонатными формациями венд-кембрийского уровня, в которых залегают пластовые месторождения фосфоритов.

Сероводородные барьеры проявлены на заболоченных флангах сульфидных месторождений. Так, на северо-западном фланге Холоднинского колчеданно-полиметаллического месторождения при разгрузке восходящих трещинных сернокислых вод в торфяное болото формируются аномалии Zn, Pb, Ag, Cd. Здесь в глеевой среде возникают условия для бактериального восстановления SO_4^{2-}

с образованием H_2S . От торфяного болота, возникшего над таликовой зоной, исходит сильный запах сероводорода. В образовании металлоносных торфяников участвуют и биогеохимические барьеры.

Термодинамические барьеры формируются на выходах углекислых термальных и холодных источников. Известны древние и современные очаги разгрузки таких вод с покровами травертинов в Восточном Саяне и Витимском плоскогорье. С таким барьером связано формирование ожелезненных и омарганцованных травертинов – совмещение щелочного и кислородного барьеров. В таежных ландшафтах на Зангодинском колчеданном месторождении расположенном среди карбонатных пород кембрия, железистые травертины обогащены Co, Mo, Sn, Cu, As, Bi (КК 10 и более), характерными для колчеданных руд. Даурская листовенница на травертиновых покровах активно поглощает Cu, Zn, Mo, Sr ($A_x = 20+10$) Ba, Ni, Cr, Sn, Ti ($A_x = 8+2$).

Воды Романовского углекислого радонового источника по составу гидрокарбонатно-натриево-кальциевые, минерализация 2,5 г/л, pH = 6,3. В воде содержится (мг/л): свободная углекислота – 1200, закисное железо – 12, кремнезем – 24, радон – 250–400 эман. На выходе источника выпадает углекислая известь, обогащенная марганцем – черные травертины. Мочажины и ямы вокруг холодного источника покрыты зелеными водорослями. A_x элементов в них имеет следующий ряд: Be, Sn, Mo (10), S, P, Zn, Cu, Fe, Mn, Ti (7,0–1,0) K, Mg, Ca, V, Al, Si, Na, Ni, Sr, Ba (1,0–0,5). Зоны ожелезнения и омарганцевания разрывов мезозойских щелочных гранитов к которому приурочен углекислый источник, обогащены Fe, Mn (КК = 20), Zn, Pb, Be, Mo, Nb, Zr (КК = 10,0+2,0). Указанные углекислые источники в тайге постоянно посещают дикие звери – пьют воду и поедают соли и грязи.

С термодинамическим барьером связано образование наледей при разгрузке зимой трещинно-жильных, карстовых и подрусловых вод. Наледные поляны с накоплением больших запасов льда, $CaCO_3$ и других солей вдоль активизированных разломов – характерные компоненты горно-долинных ландшафтов. Наледи регулируют сток горных рек. Зимой при многократном замерзании тонкого слоя воды на поверхности льда происходит вымораживание углекислой извести. После таяния наледей по долинам рек остаются участки, по

крытые слоем CaCO_3 . Ландшафты наледей – луга, формирующиеся под влиянием талых вод наледей и накопления солей, отличаются повышенной продуктивностью. В подгольцовой зоне вокруг наледей зеленый травяной покров сохраняется до середины сентября. Такие ландшафты весной и летом привлекают диких животных, а в конце лета – домашних животных, пасущихся на отгонных пастбищах.

Испарительные барьеры формируются в степях и лесостепях межгорных котловин. Они проявлены в Забайкалье в многочисленных мелких котловинах выдувания среди юрских и меловых терригенных угленосных отложений. В таких котловинах при разгрузке трещинных и артезианских вод при испарительной концентрации образуются солончаки и соленые озера. Они по составу сульфатные, содовые и смешанные. В прошлом из некоторых соленых озер добывали мирабилит, галит и соду. Известны лечебные сероводородные грязи. В мерзлотных лесостепях межгорных впадин – Зазинской, Кижингино-Кудунской, выполненных терригенно-вулканогенными формациями нижнего мела с редкометальной и урановой минерализацией, известны заболевания домашних животных и человека. Заболевания связаны с сульфатным засолением, испарительной концентрацией F, Mo, Sr, Li в ландшафте [313].

В сухих степях Приольхонья на западном побережье оз. Байкала, сложенного докембрийскими кристаллическими сланцами, мраморами, амфиболитами и кварцитами, на выходах трещинных вод вдоль молодых разломов известны соленые озера с залежами мирабилита и сероводородных лечебных грязей. Соленые озера приурочены к котловинам выдувания – реликтовым золовым формам рельефа перигляциальных ландшафтов верхнего плейстоцена.

Восстановительные барьеры (сероводородный и глеевые) имеют большое значение для концентрации урана и образования месторождений. А. И. Перельман так сформулировал закон миграции урана в водах зоны гипергенеза: уран в форме уранила интенсивно мигрирует в окислительной обстановке и очень слабо – в резко восстановительной. В последние годы на Витимском плоскогорье в краевой части БРЗ выявлен самый крупный в России Витимский урановорудный район [279]. Более десяти месторождений палеодолинного гидрогенного типа имеют запасы урана порядка 60 тыс. т, значительные запасы редких земель и скандия. На

Амалатском базальтовом плато урановые месторождения перекрыты базальтами. Наиболее изучено Хиагдинское месторождение. Рудоносные миоцен-плиоценовые русла врезаются по зонам разломов в гранитный фундамент верхнего палеозоя. Рудовмещающими являются сероцветные глинисто-песчаные аллювиальные и делювиально-пролювиальные отложения. Урановая минерализация представлена окислами урана, подчинённую роль играет коффеинит. Месторождения урана гидрогенного типа сформировались на восстановительных барьерах при выклинивании зоны пластового окисления в водоносных горизонтах палеодолин разных порядков. А. И. Перельман, изучавший урановые месторождения Витимского рудного района, считал их типичными представителями с глеевой зональностью. Уран мигрировал в кислых и слабogleевых водах, богатых растворёнными органическими веществами. Осаждение его происходило на кислом глеевом и кислом сорбционном барьерах. Источником урана в водах района Хиагдинского месторождения были верхнепалеозойские граниты с повышенным содержанием легкорастворимого урана. Из этих гранитов на поднятых блоках интенсивно выносился уран в условиях тёплого гумидного климата.

В мерзлотных ландшафтах горной тайге и лесостепи глеевые барьеры широко распространены по заболоченным падям. На этом барьере концентрируется уран, выщелачиваемый из гранитоидов и вулканогенно-терригенных отложений. Вторичные безрудные аномалии и аномалии урана, связанные с зонами минерализации, обычно локализуются в краевых частях низинных болот. Аномалии урана на восстановительном, сорбционном и биогеохимическом барьерах могут отражать глубокопогребенные урановые залежи в очагах разгрузки подземных вод вдоль разломов. Такова природа некоторых барьерных аномалий урана на Витимском плоскогорье.

Биогеохимические барьеры связаны с живым веществом и продуктами его разложения – биологическим круговоротом элементов. Нами изучена биогенная концентрация золота на золоторудных полях гольцовой зоны.

На Пионерском месторождении биогеохимические аномалии золота на днище ледникового кара и в подножиях курумовых склонов связаны с суффозионными и водными ореолами золото кварцевых жильных зон. Содержание золота в ернике, смородине, ро-

додендроне и коре сибирской лиственницы достигает 1,7–5,0 г/т ($A_{Au} = 250 \div 1000$), в ягеле и мху – 1–2 г/т ($A_{Au} = 100 \div 500$), в торфах – 0,01–0,1 г/т, отражая высокое содержание золота в талых водах и суффозионных ореолах, на которых они растут. В процессе криогенного преобразования суффозионных ореолов тонкое золото переходит в раствор и поглощается растениями. Биогеохимические потоки рассеяния золота сопряжены с литохимическими. A_{Au} растений достигают: кора лиственницы (280–100), ива, ерник, рододендрон, ягель, ветви лиственницы, зеленый мох на валунах (100–15). Зеленые мхи по ключам поглощают золото из взвесей, которую они задерживают из водного потока во время частых паводков. По моховой подушке на валунах четко выделяется литохимическая (во взвеси) и биогеохимическая (во мху) составляющая потоков рассеяния золота. Нами предложен способ поисков золота (а. с. СССР № 11160349), основанный на анализе мелкозема из мхов.

Золотом обогащаются литофильные лишайники, покрывающие скалы и глыбы. Наличие золота в черных листоватых лишайниках зависит от содержания его в исходных горных породах, на которых они поселяются. Высокое содержание золота (больше 1 г/т) отмечены в лишайниках на золотосодержащих породах: литофильные лишайники – хороший индикатор золотоносности горных пород.

Из гольцовых растений только ягель (олений мох) образует сомкнутые сообщества. Они занимают большие площади в лишайниково-моховых гольцах. В этих ландшафтах активно окисляющиеся золотосульфидные руды в черносланцевых толщах выделяются гидро- и биогеохимическими аномалиями золота и его спутников. Ягель активно поглощает растворимые формы золота на путях вертикальной и латеральной миграции его. Содержание золота в золе ягеля колеблется от 0,02 до 2 г/т. Ягель – хороший биообъект для геохимического картирования природных ландшафтов и поисков золота [311, 319]. Лишайниково-моховые гольцы с богатыми ягельниками на рудоносных формациях являются хорошими пастбищами диких и домашних оленей.

Биогеохимические методы в варианте потоков рассеяния применимы для поисков золота и оценки техногенного загрязнения речных и ледниковых долин. Нами разработан биогеохимический способ индикации потоков рассеяния молибдена (а. с. СССР № 798674) и золота [318]. Биогеохимические аномалии золота в

речных долинах тесно связаны с аномалиями лито и гидрогеохимическими.

Растения поглощают растворимые формы золота и накапливают его в продуктах разложения в пределах природных и техногенных потоков рассеяния. Золото хорошо концентрируется в ветвях и коре даурской лиственницы, лишайниках, кустарниках, мху, торфах.

Золото по пищевым цепям поступает в организм животных, живущих на золоторудных полях. В организме сусликов накапливается золота таких ландшафтов в 150–170 раз больше, чем на фоновых ландшафтах. Биогенная миграция золота резко усиливается летом на высокогорных пастбищах золоторудных полей, где пасутся тысячи голов крупнорогатого скота и лошадей.

В пределах мезозойских структурно-металлогенических зон нижнемеловые угольные залежи в межгорных впадинах концентрируют Ge, W, Mo, Sn, Be, F, V и др. Известны германиеносные угли (Тарбагатайское и Эландинское месторождения).

Биогеохимические барьеры использованы для индикации потоков рассеяния тяжелых металлов Джидинского ГОКа, проработавшего более 60 лет на базе вольфрамово-молибденовых месторождений Джидинского рудного поля. На северных склонах Инкурского штокверкового месторождения вольфрама кустарники и мерзлотные торфяные горизонты горнотаетных почв обогащены аномально высоким содержанием W, Mo, Cu, Pb, Zn, Cd, Be, F. По руч. Гуджирка золото-гюбнеритовая россыпь, перекрытая высококонтрастным техногенным потоком рассеяния тяжелых металлов Первомайского рудника, хорошо фиксируется биогеохимической аномалией W, Mo, Cu, Pb, Zn, Be в коре сибирской лиственницы. По руч. Ивановка, на старых отвалах отработанных 50–60 лет назад золотоносных россыпей выросшие там сибирская лиственница и береза обогащены золотом. Содержание золота в золе достигает 0,1–0,2 г/т и отражает литохимические потоки рассеяния золотоносной россыпи

Вдоль руслового потока рр. Модонкуль и Джиды ниже обогатительных фабрик установлены протяженные (десятки км) и контрастные ($KK=2+100$) биогеохимические потоки рассеяния элементов I–III классов опасности: Pb, Cd, As, Cu, Zn, F, Mo, W, Rb, Cs [29]. Указанные элементы накапливаются в прирусловой и пойменной растительности (кустарники, травы) в пределах техногенного лито-

и гидрохимического потоков указанных токсичных элементов. Протяженность и контрастность таких элементов в потоках рассеяния в растворенном и взвешенном состоянии резко увеличивается в паводки.

Таким образом, биогеохимическая индикация природных и техногенных потоков рассеяния тяжелых металлов позволяет надежно определить экологическое состояние долинных ландшафтов.

Наконец, хариус является надежным индикатором техногенного загрязнения горных рек [317]. Он обычно обитает в холодных чистых водах, чутко реагирует на любой вид техногенного загрязнения. Отсутствие хариуса в вековых нерестилищах служит естественным индикатором высокого уровня загрязнения речных вод тяжелыми металлами.

Геохимические барьеры широко проявляются в озере Байкал и его котловине. Байкал – биокосная система с высокой самоорганизацией, ярко выраженными прямыми и обратными связями на вещественно-энергетическом и информационном уровнях. Воды и осадки Байкала рассматриваются как среда различных форм миграции и концентрации химических элементов. Воды озера насыщены свободным кислородом до больших глубин, неравновесны, богаты свободой энергией и заселены живым веществом. В байкальских водах возникает кислородный барьер. Для илов Байкала характерна окислительно-восстановительная зональность. Выделяются окислительные, глеевые и сульфидные (сероводородные) барьеры.

По данным глубокого бурения на Байкале установлено, что в осадках озера сохранилась (“зашифрована”) информация об изменении климата и геологической истории Азии за последние 25–30 млн лет.

Геохимическое своеобразие ландшафтов энергетически активной зоны дельты Селенги определяют интенсивный биологический круговорот вещества и как следствие биоразнообразие планктона, рыб, птиц, млекопитающих. Здесь феноменом является проявление высокой биохимической энергии живого вещества в ландшафте (по В. И. Вернадскому “сгущение жизни”), связанного с латеральными и радиальными потоками вещества и энергии. Выделяются три крупные взаимосвязанные эколого-геохимические барьерные зоны

- 1 Дельтовая водно-лугово-болотная с высокой плотностью рыб, птиц и млекопитающих и большого их видового разнообразия. Характерны: интенсивное поступление и осаждение минеральных осадков; активный биологический круговорот вещества; фильтрация и концентрация химических элементов и их соединений, поступающих с природными и техногенными стоками Селенги. Здесь формируется главная защитная зона Байкала, регулирующая чистоту его вод и сохраняющая его биоразнообразие.
- 2 Прибрежная планктонно-водорослевая с богатым видовым составом фито- и зоопланктона с высокой биомассой. На Селенгинском мелководье на богатых пастбищах формируется знаменитая посольская и селенгинская раса омуля, обитают осетр, сиг, хариус. В этой зоне минеральные и органические вещества на мелководье интенсивно вовлекаются в биологический круговорот.
3. Болотная, стабилизирующая гидрогеологический режим дельты, обогащающая воды Байкала химическими элементами. Болота – места гнездования и кормления большого количества болотных и водоплавающих птиц. Через Кабанские болота протекают таежные реки: Большая речка, Абрамиха, Култушная, по которым на нерестилища поднимается посольский омуль. До осушения этих болот устойчивость их поддерживалась самой природой. Болота – экологические резерваты побережий Байкала.

В дельте Селенги выявлен след радиоактивного загрязнения от Семипалатинского полигона. Аномалия цезия-137 проявлена на сорбционном барьере вдоль краевой части дельты.

Дельта Селенги как барьерная зона сохраняет чистоту вод Байкала и ослабляет техногенное загрязнение. Селенга выносит промышленные и сельскохозяйственные стоки. Подъем воды в Байкале после строительства Иркутской ГЭС активизировал абразию берегов, заболачивание и глеевые процессы, вынос железа и органических комплексов в оз. Байкал.

В дельте Селенги проводилась опытная закачка сточных вод Селенгинского ЦКК в водоносные горизонты неоген-четвертичной осадочной толщи. Локализация загрязнения и очищение сточных вод происходили на восстановительном барьере

Главным фактором самоорганизации Байкала является живое вещество, биологический круговорот, биогеохимические процессы. Они обеспечили чистоту байкальских вод, высокое биоразнообразие и эндемичность. Байкал – крупный центр видообразования, в возникновении которого ведущую роль играли биогеохимические процессы и геохимические барьеры.

Техногенные барьеры: механические, кислородно-сорбционные и биогеохимические формируются в мерзлотных ландшафтах, в районах горнодобывающей промышленности – на Джидинском ГОКе, Холбинском, Ирокиндинском рудниках с вольфрам-, молибден-, золотоизвлекающими фабриками. Механические барьеры – суффозионные выносы характерны для отвальных полей карьеров и подземных выработок. Суффозионные выносы в подножьи грубообломных отвалов обогащены тяжелыми металлами: Au, Ag, Zn, Pb, Cu, Hg, W, Mo, Cd, Be и др. отражающими состав первичных ореолов, забалансовых руд и вскрышных пород. Суффозионные выносы из отвалов Первомайского (Mo), Холтосонского и Инкурского (W) месторождений формируют высококонтрастные техногенные потоки рассеяния Mo, W, Sn, Cd, Fe. На механических барьерах в подножии отвалов и на техногенных потоках рассеяния кустарниковая и древесная растительность активно аккумулируют тяжелые металлы.

На Джидинском ГОКе и Ирокиндинском руднике главным источником загрязнения экосистем речных долин являются месторождения техногенных песков.

На ГОКе хранилища промпродуктов (Джидинское и Модонкульское месторождения) молибденовой и вольфрамовой фабрик загрязняют тяжелыми металлами г. Закаменск и долинные экосистемы р. Модонкуль. Аллювий этой реки сложен техногенными песками, в воде высоки содержания взвеси. Река отравлена высокотоксичными металлами. Промышленные жидкие и твердые стоки стали причиной гибели водных гидробионтов и нерестилищ хариуса. Высокая заболеваемость и смертность населения г. Закаменска, отнесенного к зоне экологического бедствия, связана с многолетним загрязнением продуктами размыва открытых залежей техногенных песков, радиоактивными песками Первомайского ГОКа, поверхностными и подземными водами с аномальными концентрациями тяжелых металлов и сульфатов

На Ирокиндинском руднике техногенные залежи золотонизвлекающей фабрики с высоким содержанием (2–4 г/л) золота и ртути ((250–800)·10⁻⁴%) являются источником формирования высоконтрастных русловых потоков рассеяния Au и Hg на протяжении более 15 км. В головной части потока присутствуют Pb, Zn, As, Se, W, Ag, Cu. На хвостохранилище и вдоль руслового техногенного потока ярко проявлена биогенная концентрация Au, Ag, Cu, Pb в ернике, ветвях и коре лиственницы и водных мхах. С техногенным загрязнением р. Ирокинда тяжелыми металлами связано исчезновение хариуса, уничтожение его нерестилищ.

При высачивании кислых и сернокислых вод через дамбы хвостохранилищ, заполненных техногенными песками с сульфидами, образуются кислородно-сорбционные барьеры: лимонитовые охры, биогеохимические (растительность) и биосорбционные (торф) с высоким содержанием тяжелых металлов.

В горнодобывающих ландшафтах для уменьшения и локализации загрязнения, особенно радиационного, большое значение имеет создание искусственных техногенных барьеров сорбционных, щелочных, восстановительных с использованием цеолитов, глин, лессов, карбонатных пород, торфов.

Значительна рудообразующая роль геохимических барьеров на выходах горячих и холодных источников БРЗ. Углекислые, азотные и железистые источники отлагают травертины, гейзериты, лимониты, обогащенные рудными элементами. Фторидно-гидрокарбонатные термы Ципинского источника с высоким дебитом (50–60 л/с) и температурой 81°С осаждают фтористо-кремнистые туфы. В сутки термы выносят вместе с кремнезёмом более 100 кг фтора. На выходах азотных термальных источников Кулиных болот на Байкале отложения кремнезёма обогащены сульфидами цинка. В приразломных лимонитах содержатся разнообразные рудные элементы, мобилизованные из рудоносных толщ и геохимически специализированных пород [313]. Геохимические барьеры зон молодых разломов, сформировавшиеся на путях восходящей миграции трещинных и артезианских вод часто отражают глубинную геохимическую информацию.

Геохимические барьеры и барьерные зоны усиливают биологический круговорот элементов в ландшафте, повышают биопродуктивность и биоразнообразие ландшафтов, увеличивают степень

самоорганизации наземных и аквальных систем. Таковы мерзлотные ландшафты и озера на рудоносных и угленосных площадях, рудных полях, ландшафты дельты Сселенги, Баргузина и Верхней Ангары на Байкале. Эти ландшафты отличаются высокой биогеохимической энергией живого вещества и биоразнообразием. Высокогорные отгонные пастбища домашних животных в Восточном Саяне, расположенные среди субальпийских лугов, лугово-болотных, озерных ландшафтов ледниковых долин и горных луговых степей и лесостепей на ГСФ и рудных полях отличаются повышенной продуктивностью. Экологически чистая мясная и молочная продукция домашних животных характеризуется высокими вкусовыми и питательными качествами. До недавнего времени здесь находились лучшие охотничьи угодья, богатые изюбром, сохатым, горными козлами и оленями. Озерно-речные системы отличались обилием хариуса, ленка, тайменя. В некоторых речках, богатых рыбой, сохранилась выдра

3 3 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ЛАНДШАФТАХ ЦЕНТРАЛЬНОГО ЯМАЛА

Геохимия ландшафта имеет фундаментальное значение для решения вопросов экологической геохимии – борьбы с загрязнением окружающей среды. Особенно существенны представления о геохимической дифференциации биосферы и ноосферы и *концепция геохимических барьеров* [141, 222, 294]. Распределение загрязнения в компонентах окружающей среды (почвах, природных водах растительности) контролируется процессами миграции, приводящими к концентрации и рассеянию химических элементов. Эти процессы определяются разнообразием ландшафтно-геохимических обстановок и химическими свойствами элементов [80, 134, 217, 313].

Геохимические особенности современных ландшафтов Ямала во многом предопределены неоген-четвертичной историей их развития. В структуре осадочной толщи выделяются плиоцен-плейстоценовый *ямальский комплекс*, залегающий с резким угловым несогласием на породах платформенного чехла. В районе исследований отложения ямальского комплекса представлены *салехардской свитой* и отложениями *казанцевского горизонта*, последние являются рельефообразующими для средней части Ямала [78, 176, 249].

В районе исследований отложения салехардской свиты формируют возвышенные участки и представлены, главным образом, песчаной пачкой с характерной горизонтальной слоистостью, с включением плоской гальки и гравия. Ведущим процессом, определяющим ландшафтно-геохимическую обстановку, было окисление. Особенности распределения элементов-примесей (ЭП) в пределах салехардской свиты показаны на примере разреза Я91 1 (рис. 3.6).

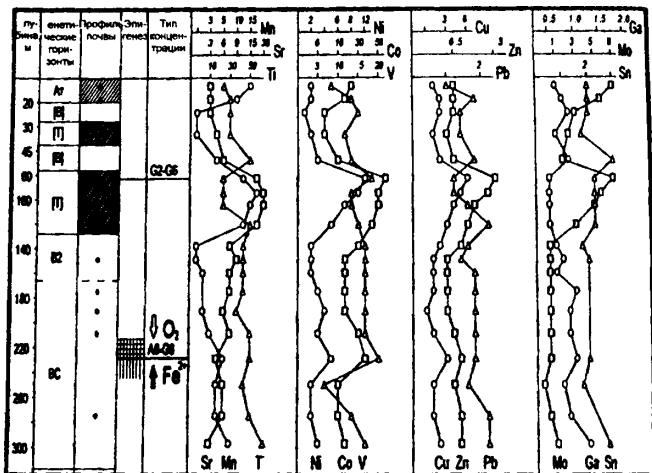


Рис. 3.6. Распределение ЭП в профиле криогенных торфоземов. Реликтовые разрушающиеся торфяники в пределах салехардской свиты (разрез Я91-1)

Разрез заложен в стенке глубокого оврага ($h = 7$ м). Расчисткой вскрыты буровато-серые пески, перекрытые торфяной толщей. Края оврага осложнены оползнями, дно плоское, заросшее осокой. Песчаные отложения имеют неясно выраженную косую слоистость с затеками органического вещества. Торфяной горизонт неоднороден: верхняя его часть образована моховым торфом, нижняя – моховым торфом с остатками древесной растительности. В тол

ще торфа отмечаються опесчаненные прослои. В распределении ЭП отмечается хорошо выраженный уровень накопления, приуроченный к торфяному горизонту. Нижняя часть профиля характеризуется относительно монотонным распределением ЭП. Небольшое увеличение содержания в этой части профиля Mn, Ni, Cr, Co, V, Cu, Zn связано с наличием кислородного барьера, который приурочен к темному песчаному прослою с примазками окислов марганца. Поскольку в мерзлотных ландшафтах широко развито кислое оглеение, то некоторые ЭП могут мигрировать в форме гидрокарбонатов и органоминеральных комплексов [10, 200]. Наиболее активно эти процессы идут в сезонноталом слое.

Другой характер накопления ЭП на кислородном геохимическом барьере демонстрирует разрез Я91-4 (рис. 3.7), заложенный на водораздельном гребне, разделяющем долины двух небольших ручьев. Растительный покров образован кустистыми лишайниками, багульником, карликовой березкой, толокнянкой. Проективное покрытие разомкнутое. В "раздувах" почвенный покров представлен галечником. Разрез вскрыл песчаную толщу с чередующимися полосами оглеения и ожелезнения.

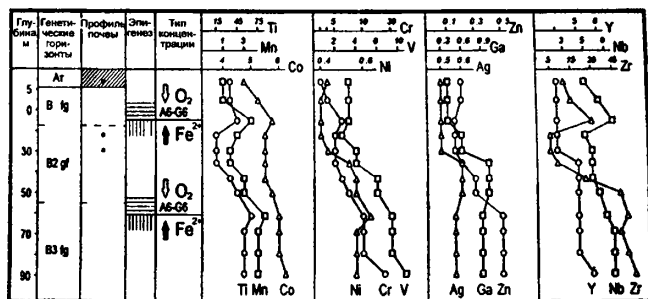


Рис. 3.7. Формирование геохимической аномалии в торфянисто-глеевых почвах (разрез Я91-4)

Здесь выявляются два охристых горизонта, отличающиеся накоплением Ti, Mn, Cr, Zr. Для Co, Cr, Nb регистрируется только один пик – верхний, хотя тенденция увеличения их содержаний в нижней части профиля сохраняется. Заметим, что аналогичный ход

распределения ЭП может быть обусловлен просто изменением литологического состава почвы на границе пески-суглинки, пески галечник, торф-минеральный грунт.

Анализ распределения ЭП в почвах приуроченных к ветровым раздувам показал относительное обогащение верхней части почвенного профиля почв ЭП (Nb, Zr, Ti, Ga, Ba), растворимость которых в тундровых почвах ограничена. Общим для этих ЭП является их высокое сродство с глинистыми минералами. Можно предположить, что за счет ветрового переноса идет естественное аэрогенное обогащение поверхности почвы пылеватыми частицами, которые атмосферными осадками замываются вниз. При этом происходит обогащение почвенного профиля слабоподвижными мигрантами.

Примером образования геохимических аномалий в криоземах является распределение элементов в разрезе Я2-7, заложенном на плакорном участке. Поверхность – кустарничково-моховые с ивой и ерником пятнисто-бугорковатые тундры. Микрорельеф представлен плоскими буграми высотой 0,3–0,6 м и поперечником 10–20 м, на котором развит мелкобугорковатый нанорельеф. Разрез вскрыл торфянистые криоземы [257]. Верхняя часть профиля – живой моховой покров и отмершие его части с примесью опада листьев кустарников и кустарничков, ниже – залегает коричневый слабо разложенный моховой торф. Нижняя часть профиля представлена серовато-бурым, с сизым оттенком суглинком. В зоне капиллярного поднятия охристые прослойки – следы перераспределения гидроксидов железа.

В распределении ЭП отмечается два уровня. Верхний совпадает с органическим горизонтом почвы, а нижний отвечает опесчаненному прослою суглинка. Верхняя аномалия образована элементами Cu, Y, Mo, Sn, имеющими сродство с органическим веществом, поэтому можно считать, что их концентрирование связано с сорбцией торфом. Тип аномалии по составу элементов близок к G2. Уменьшение содержания ряда элементов в зоне мерзлотного водоупора объясняется тем, что при нисходящей миграции часть гидроксидов железа с сорбированными элементами разрушается. Известно, что миграция железа идет в очень узких диапазонах значений pH [150]. При этом миграция гидроксидов Fe в кислой окислительной обстановке осуществляется в основном в виде органи-

минеральных комплексов. При увеличении концентрации раствора и подщелачивании среды устойчивость органо-минеральных комплексов снижается [254], сорбированные элементы высвобождаются и выносятся за пределы почвенного профиля. В целом можно заключить, что в профиле имеет место элювиально-иллювиальная дифференциация вещества.

На водоразделах в пределах исследованных участков типичной тундры встречаются также реликтовые разрушающиеся торфяники. Часто они открываются в обрушивающихся стенках оврагов, в эрозионных промоинах. Как правило, в почвенном профиле они представлены погребенным торфяным горизонтом, отличающимся по составу от верхнего торфяного слоя (разрезы Я1-1 и Я1-11).

Разрез Я1-1 (рис. 3.8) расположен в стенке глубокого оврага (7 м) на участке лишайниковой плоско-бугорковой тундры с низким ерником. Здесь вскрыты буро-серые пески, перекрытые мощным торфяным слоем (120 см). Края оврага осложнены оползнями (отторженцами – сползшими отдельными частями стенки оврага), дно плоское с зарослями осоки, в тальвеге течет ручей. Песчаная толща имеет неясно выраженную косую слоистость с затеками органического вещества, а в слое торфа отмечаются опесчаненные прослои – следы внутрпочвенного стока верховодки. Тор-

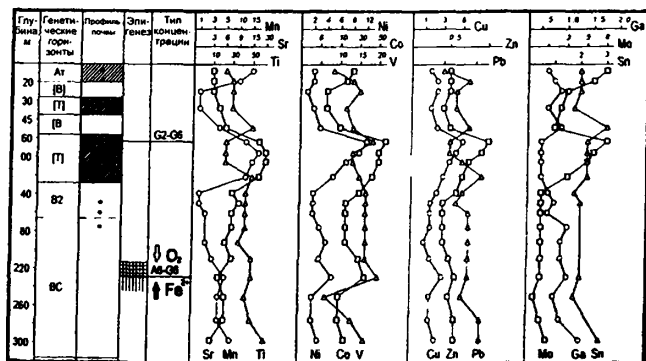


Рис. 3.8. Распределение элементов в профиле криогенных торфоземов. Реликтовые разрушающиеся торфяники в пределах салекардской свиты (разрез Я1-1)

фяной слой неоднороден: верхняя часть моховая, нижняя – моховая с остатками древесной растительности. Анализ показал сравнительно высокое содержание ЭП в верхней части профиля, что обусловлено сорбционными свойствами торфа. Нижняя часть характеризуется более низким содержанием и относительно монотонным распределением ЭП. Накопление Mn, Ni, Cr, Co, V, Cu, Zn связано с наличием кислородного барьера, который приурочен к темному песчаному прослою с примазками окислов марганца.

Разрез реликтовых торфяников Я1-11 заложен на бровке глубокого оврага (12 м), открывающегося в долину реки (рис. 3.9). Здесь в супесчаной почве вскрыт погребенный торфяник. Отмечаются крайне низкие значения содержания ЭП и их относительно монотонное распределение. Вероятно, биогенное накопление ЭП было ослаблено, что вполне возможно для арктических экосистем [100]. Слабые аномалии Ba, Cr, V, Cu, Ti в погребенном торфянике связаны, по-видимому, только с их сорбцией органическим веществом.

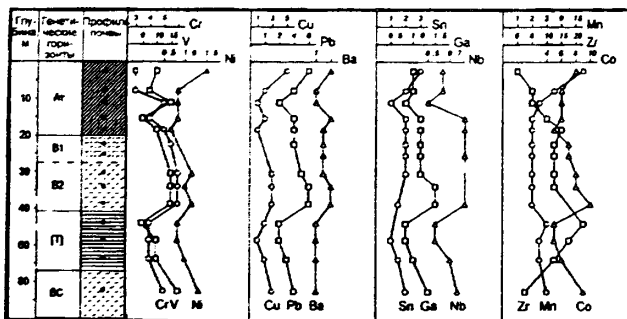


Рис. 3.9. Распределение элементов в оторфованных криоземах в пределах реликтовых торфяников (разрез Я1-11)

Сравнение содержания ЭП в торфах, реликтовых торфах и торфообразователях (древесная, травяная и моховая растительность) показало относительно низкие концентрационные свойства современных торфов (рис. 3.10). Для растений-торфообразователей, как и для современных торфов, отмечается преимущественное накопление катионов

В зоне сезонно-талого слоя реакции между H_2S и соединениями железа из вмещающих пород могут осложняться реакциями ионного обмена между гумусовым веществом и глинистыми фракциями плейстоцен-голоценовых покровных отложений. Кроме того, вполне вероятно и глеевая среда без H_2S [222], что порождает подвижные формы железа в казанцевских отложениях (рис. 3.11). Попадая в зону разгрузки мерзлотной верховодки и окисляясь на кислородном геохимическом барьере, железо образует большие (до первых десятков m^2) площади окрашенного субстрата.

Примером распределения элементов на кислородном геохимическом барьере в пределах казанцевских отложений служит разрез Я90-4 (рис. 3.12), расположенный на склоне оврага, осложненного оползнями. На дне оврага открывается полоса стока, заросшая осокой.

Поверхность почвы и водных растений покрыта коллоидными образованиями гидроксидов железа. Разрез вскрыл мерзлотную песчаную почву; мерзлотный водоупор залегает на глубине 68 см. Сразу под растительностью лежит слой интенсивно окрашенной почвы мощностью до 5 см, к которому приурочено относительное увеличение содержания Mn, Co, Ni, Cr, Cu, V.

Для ряда элементов этой ассоциации, а также для Ti, Y, Sr отмечается увеличение концентрации, совпадающее с уровнем капиллярной каймы мерзлотной верховодки.

Очевидно, что накопление Cu, Ni, Mn и в меньшей мере Cr связано с существованием кислородного геохимического барьера.

Для Ti, Y, Sr, V увеличение содержания, возможно, связано с их сорбцией глинистыми минералами [371]. Поэтому можно предполагать, что состав ассоциации элементов в зоне капиллярной каймы мерзлотной верховодки определяется совпадением сорбционного и кислородного барьеров.

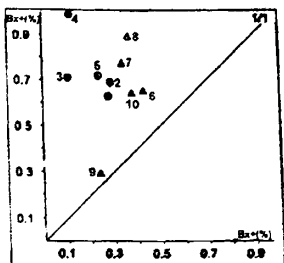


Рис. 3.10. Поля соотношений катионогенных и анионогенных ЭП в напочвенном растительном покрове Центрального Ямала [134]:

современный торф – 1, 6; реликтовый торф – 2; мхи – 3, 7; лишайники – 8; древесные растения 4, 10; наземные травы – 5, 9

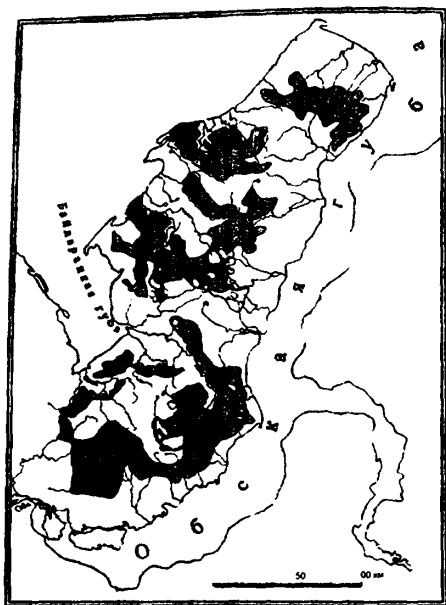


Рис. 3.11. Ареал (показан темным крапом) распространения условий, благоприятных для формирования аномалий A_6-G_6 в казанцевских отложениях

В зоне мерзлотного водоупора содержания Mn , Cu , Co , Ni и от части Cr убывают. Можно допустить, что это обусловлено процессом глеевого выщелачивания, при котором гидроксиды железа разрушаются, а сорбированные ими металлы выносятся.

В целом можно отметить что в настоящее время образование геохимических аномалий в ландшафтах центрального Ямала контролируются окислительными процессами. Возникающие при этом геохимические аномалии, характеризующие природный фон, мало-контрастны и в основном связаны с кислородно-сорбционным геохимическим барьером A_6-G_6 .

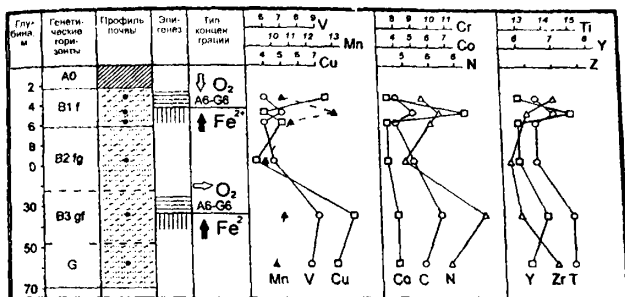


Рис. 3.12. Формирование геохимической аномалии в профиле торфянисто-глеевых почв (разрез Я90-4)

3.4 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ГОРЕЛЫХ ОТВАЛАХ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА

Понятие *геохимический барьер* было предложено профессором А. И. Перельманом в 1961 г. Согласно его определению, геохимический барьер – линейное пространство в ландшафтах и в земной коре, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие этого процесса, – их концентрация. Геохимические барьеры формируются в различных природных системах – почвах, корах выветривания донных осадках разнообразных водоемов, горизонтах грунтовых и пластовых вод. На барьерах образуются геохимические аномалии, как природные (в том числе и рудные месторождения), так и техногенные, вызывающие загрязнение окружающей среды [214, 217–219].

В последние десятилетия внимание ученых привлекают техногенные геосистемы, возникающие, главным образом, в связи с добычей и переработкой различных полезных ископаемых – руд черных и цветных металлов, бурого и каменного угля. Такой интерес не случаен: процессы перераспределения вещества, протекающие в техногенных геосистемах, приводят, с одной стороны, к накоплению определенных химических элементов или полезных компонентов (образование техногенных месторождений), с другой –

к рассеиванию некоторых из них в окружающей среде, то есть к ее загрязнению. К подобным геосистемам относятся, например, хранилища твердых и жидких отходов добычи и переработки полезных ископаемых: отвалы вскрышных и вмещающих пород, забалансовых руд, хвосто- и шламохранилища, шлако- и золоотвалы, приотвалыные водоемы [118, 151, 369].

Особое место в ряду техногенных геосистем занимают горелые отвалы угольных шахт (рис. 3.13). Во всем мире отходы угледобычи традиционно отсылались в отвалы – конические (терриконы), хребтовидные или плоские. Конические и хребтовидные отвалы обычно загораются сразу в момент отсылки и продолжают гореть в течение 10–20 лет после ее завершения.

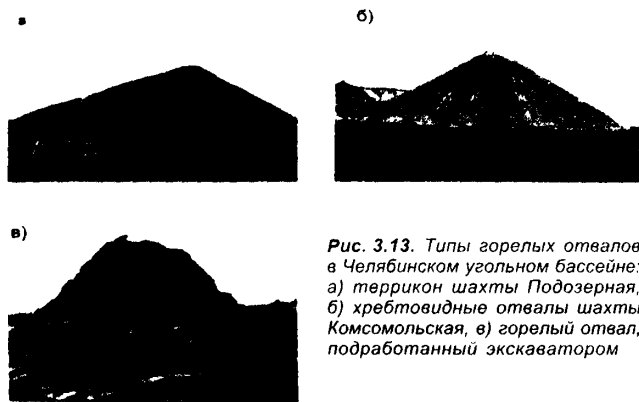


Рис. 3.13. Типы горелых отвалов в Челябинском угольном бассейне: а) террикон шахты Подозерная, б) хребтовидные отвалы шахты Комсомольская, в) горелый отвал, обработанный экскаватором

Критическая температура самовозгорания для бурых углей составляет 100–109°C [95]. Самовозгорание угля инициирует процессы перераспределения слагающего отвалы вещества. В конечном итоге, эти процессы приводят к образованию необычных минеральных ассоциаций, представляющих научный интерес для минералогов различных стран.

Первые минералогические работы по горелым отвалам, расположенным на территории бывшего Советского Союза, были выполнены в Львовско-Волынском и Донецком бассейнах [299, 303]

В Челябинском бурой угольном бассейне (Южный Урал) угледобыча ведется с 1908 г. Массовая отсыпка отходов в терриконы длилась с 1939 по 1980 гг. и в среднем продолжалась около 20 лет. В начале 80-х годов на территории бассейна располагалось около 50 таких отвалов (рис. 3.14), причем максимальная их высота достигала 70 м, а объем – 1 млн м³.

Масштабное и длительное горение отвалов обусловлено сочетанием высокой пористости масс, слагающих конические и хребтовидные отвалы, повышенной способности бурых углей к самовозгоранию и наличием в отходах большого количества остаточного угля. В 1982–98 гг.

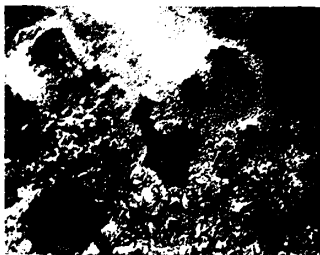


Рис. 3.14. Разгрузка газовых струй на поверхности террикона шахты По дозерная

горелые отвалы бассейна систематически изучались коллективом лаборатории минералогии техногенеза Ильменского государственного заповедника и Института минералогии УрО РАН под руководством д. г.-м. н. Б. В. Чеснокова.

В ходе работ было описано 215 минералов, относящихся к 16 минеральным классам (самородные элементы, карбиды, сульфиды, фториды, хлориды, оксиды, гидроксиды, силикооксиды, силикаты, карбонаты, сульфаты, фосфаты, вольфраматы, бораты, оксисульфиды, органические соединения), установлено 48 новых минеральных видов, охарактеризованы физические и химические аспекты горения отвалов, выявлены масштабы и характер экологического воздействия горелых отвалов на окружающую среду [354, 355, 357].

Анализ списка минералов, найденных на горелых отвалах Челябинского угольного бассейна, показывает, что основными минералообразующими элементами являются железо, кальций, алюминий, магний, кремний, сера, хлор, азот, углерод. При этом элементы с переменной валентностью (железо, сера, углерод, азот) в своих соединениях проявляют все присущие им окислительно-восстановительные свойства. Так, сера входит в состав сульфи-

тов, сульфатов, тиосульфатов, и, кроме того, наблюдается в нейтральном -- самородном состоянии (степень окисления изменяется от -2 до +6)

Углерод образует карбиды, карбонаты, кислородсодержащие органические соединения и, аналогично сере, отмечается в самородном состоянии.

Азот входит в состав имидных, аминных, аммониевых группировок. Железо встречается в самородном состоянии и в виде соединений, проявляя валентность +2 (карбиды, сульфиды, оксиды) и +3 (оксиды, хлориды, сульфаты и др.). Эти особенности позволяют сделать вывод о том, что, во-первых, горелый отвал можно рассматривать как самостоятельную, практически изолированную минералообразующую систему, и, во-вторых, образование минералов в горелых отвалах в определенной мере связано с геохимическими барьерами окислительно-восстановительного типа.

Действительно, условия появления таких барьеров в горелом отвале закладываются изначально, когда при разработке угольных шахт в отвал складывается неоднородная по химическому и гранулометрическому составу масса: обломки вмещающих силикатно-карбонатных пород (глинистые сланцы, алевролиты, доломиты), остаточный уголь, неуглефицированное окаменелое дерево доломит-анкеритового состава, конкреции сидеритов, технический мусор (дерево, черные и цветные металлы, стекло, пластмасса). Таким образом, отвал с момента формирования представляет собой химически гетерогенную систему, причем поверхности раздела между отдельными ее частями (блоками) являются потенциальными геохимическими барьерами, или, другими словами, при определенных условиях могут вести себя как геохимические барьеры. Однако пока эти условия не реализованы (до начала горения), система остается неактивизированной или временно "спит". Повышение температуры внутри отвала, связанное с самоокислением и последующим самовозгоранием остаточного угля под действием богатых водой и кислородом атмосферных осадков, инициирует работу системы.

В термически активном отвале перераспределение вещества осуществляется, главным образом, струями горячих газов, содержащих соединения серы, азота, хлора, углерода и водорода. Разгрузка газовых струй происходит в основном на контактах (по

верхностях раздела), химически разнородных и в разной степени прогоревших блоков – силикатных и карбонатных, углесодержащих и силикатных, углесодержащих и карбонатных. Контакты силикатных и карбонатных пород “работают” как геохимические барьеры щелочного типа и способствуют образованию кислородсодержащих соединений кальция-ферритов (сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, ацикулит CaFe_2O_4), сульфатов (ангидрит CaSO_4), силикатов (ларнит $\beta\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$), силикат-сульфатов (флюорэллестадит $\text{Ca}_{10}[(\text{SO}_4)(\text{SiO}_4)_6]\text{F}_{21}$), силикат-карбонатов (спуррит $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{CO}_3$), силикат-хлоридов (хлормайенит $\text{Ca}_{13}\text{Al}_{14}[\text{SiO}_4]_{0.5}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$, силикохлормайенит $\text{Ca}_{13}\text{Al}_{14}[\text{SiO}_4]_4\text{O}_{24}\text{Cl}_4$, демидовскит $\text{Ca}_{18}\text{Fe}^{3+}_{15}[\text{AlSi}_4\text{O}_{47}]\text{Cl}_6$, афанасьевит $\text{Ca}_8[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{Cl}_2\text{O}$, чесофит $\text{Ca}_9[\text{Si}_2\text{O}_7]_3\cdot\text{CaCl}_2$, хлоргибшит $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_{3-x}\text{Cl}_{4x}$ ($x = 0,3\div 0,4$), альбовит $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]\cdot\text{CaCl}_2$).

Очевидно, что контакты между блоками пород с резко различным содержанием кислорода играют роль геохимических барьеров как окислительного, так и восстановительного типов. На таких барьерах возникают уникальные минеральные ассоциации свойственные метеоритам, или неизвестные ранее: сульфиды и окисульфиды кальция и железа (ольдгамит CaS , баженовит $\text{CaS}_5\text{CaS}_2\text{O}_3\cdot 6\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}$, игниколит $\text{FeS}_2\cdot 0,7\text{CaCO}_3\cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ пирротин Fe_{1-x}S), в частности, – на контактах углесодержащих “черных желваков” и переплавленных базальтоподобных пород Карбиды железа с различным содержанием углерода (когенит Fe_3C и др), графит C , троилит FeS , самородное железо Fe , хлориды и фториды кальция (флюорит CaF_2 , рорисит CaFCl , аквацитит CaCl_2 , мезогидрит $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ритмит $\text{Ca}_4[\text{SiO}_4]_2\cdot 3\text{CaCl}_2$, игумновит $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_2\text{Cl}_2$) – образуются в углесодержащих “черных блоках”.

Наконец, главным окислительно-восстановительным барьером является сама поверхность отвала, на которой формируются ассоциации отвальных фумарол, в состав которых входят, главным образом, водные и безводные сульфаты алюминия, железа, кальция, магния и аммония – сульфалюмит $(\text{Al},\text{Fe})_2(\text{SO}_4)_3$, алуноген $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$, ростит $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, лаузенит $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кокимбит $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ромбоклаз $\text{HFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, масканьит $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, годовиковит $\text{NH}_4(\text{Al},\text{Fe})(\text{SO}_4)_2$, чермигит $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ефремовит $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, буссенготит $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гипс $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, органические кисло

родсодержащие соединения (кладноит $C_6H_4(CO)_2NH$) и различные хлориды железа, магния и аммония (нашатырь NH_4Cl , молизит $FeCl_3$, копейскит $(NH_4)_2Fe^{3+}Cl_5 \cdot H_2O$, редикорцевит $(NH_4)MgCl_3 \cdot 6H_2O$ и др.).

В Музее землеведения МГУ, в секторе “Минерагеня и история Земли” (27 этаж) в рамках темы “Природно-экологическая ситуация на территории и морях России” разрабатываются экспозиции, отражающие проблемы охраны окружающей среды [238, 239, 284]. В настоящее время проводится работа по сбору материала для создания экспозиции “Минералогия техногенеза”, натурную основу которой составит коллекция минералов горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. Представленный материал будет использоваться при чтении лекций по курсам “Геохимия и минералогия техногенеза”, “Экология” для студентов, учащихся экологических колледжей, а также при проведении тематических экскурсий для школьников и широкого круга посетителей.

3 5 ОПЫТ ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ПРИ РАДИОГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Исследования последних лет позволили сформулировать новое научное понятие – *ландшафтно-геохимические условия размещения предприятий атомной промышленности*. Был сделан вывод, что экологические вопросы размещения и меры безопасности, проводимые на предприятиях атомной промышленности и в районах, подвергшихся радионуклидному загрязнению, должны быть дифференцированы не только в зависимости от источников радиационного загрязнения, но и от ландшафтно геохимических условий территорий [227].

Одна из задач этих исследований заключалась в выделении на территории России основных видов геохимических ландшафтов с близкими условиями миграции и концентрации радионуклидов. Результатом этих исследований явились разработка нового типа геохимических карт и составление “Карты ландшафтно-геохимических условий миграции радионуклидов и размещения предприятий атомной промышленности России” масштаба 1:4 000 000. Для тер-

ритории России выделено 76 видов геохимических ландшафтов объединенных в 10 групп и более 200 основных источников загрязнения земной поверхности радионуклидами разного состава и происхождения [226, 227].

Другой, не менее важной задачей исследований, был выбор двух ключевых районов для детального изучения миграции и концентрирования радионуклидов различного происхождения. Первый был выбран в европейской части России – в районе расположения Смоленской АЭС, Сафоновской ТЭС и слабых пятен “чернобыльского следа”. Второй – на территории единственного уранопроизводящего предприятия России – Приаргуньского производственного горно-химического объединения, разрабатывающего молибден-урановые месторождения уникальных по запасам полезных компонентов Стрельцовского рудного поля расположенного на юго-востоке Забайкалья.

В ходе исследований была детально разработана методика радиогеоэкологического мониторинга на выбранных территориях. Методика включает в себя выявление и характеристику источников радионуклидного загрязнения, специальное изучение соподчиненных ландшафтных систем и их геохимических сопряжений, оценку влияния на природные ландшафты радионуклидов-загрязнителей, составление ландшафтно-геохимических карт разных масштабов, от 1:500 000 до 1:10 000. Изучается распределение радионуклидов по латерали и вертикали в сопряженных геохимических ландшафтах. Особое внимание отводится выявлению и изучению мест формирования природных геохимических барьеров, условиям их возникновения и возможности создания их техногенных и искусственных аналогов [226, 228]. Перечисленные методические приемы были положены в основу проведения радиогеоэкологических исследований в ключевых районах.

Полесские и смоленские ландшафты. Исследования проводились в районе расположения Смоленской АЭС с реакторами чернобыльского типа. Здесь были выявлены несколько источников загрязнения радионуклидами. Источником радиоцезия (Cs^{137} и Cs^{134}) чаще всего служат небольшие по площади (от сотен m^2 до нескольких km^2) и плотности (до $1,5\text{ Ки}/km^2$) радиоактивные аномалии “чернобыльского следа” в лесных ландшафтах и агроландшафтах. Источником небольшого количества Th^{232} , Ra^{226} и U ⁸

в почвах, вероятно, являются выбросы Сафоновской ТЭС, работающей на высокозольных бурых углях. Содержание радионуклидов в угле Подмосковского бассейна, на котором работает ТЭС, составляет в среднем 9 г/т урана и 11,6 г/т тория. В почвах вокруг Сафоновской ТЭС в радиусе 100 км за 40 лет эксплуатации содержание радионуклидов отличается от фоновых почв от 1,5 до 5,5 раза. Вокруг Смоленской АЭС, работающей в безаварийном режиме, радионуклиды распространяются в незначительном количестве и только в непосредственной близости от нее. Здесь характерны газообразные продукты, в основном, короткоживущие радиоактивные изотопы криптона, ксенона, гелия, водорода и углерода, которые поступают в атмосферу через вентиляционную трубу АЭС и которые, в общем, не оказывают существенного влияния на загрязнение ландшафта. Большее значение имеют радиоактивные изотопы цезия, кобальта, железа, марганца и других металлов, поступающих в ландшафт постоянно со сточными водами АЭС.

В Смоленской области распространены два вида геохимических ландшафтов: *полесские* – плоские залесенные, заболоченные равнины на песках и супесях и *смоленские* – холмистые слабозалесенные равнины на моренных суглинках с широким развитием агроландшафтов [229]. Было установлено, что в полесских ландшафтах выщелачивание радионуклидов преобладает над осаждением их на геохимических барьерах. Для смоленских ландшафтов характерны процессы концентрации радионуклидов. Часто перемежаясь, они представляют собой как бы сопряжение соподчиненных ландшафтных систем. Имеют разную интенсивность самоочищения от радионуклидов, также как и отдельные составляющие их части (например, автономные – агроландшафты и подчиненные – поймы рек). В целом, полесские ландшафты имеют более высокую степень самоочищения от радионуклидов по сравнению со смоленскими ландшафтами.

Роль геохимических барьеров при проведении радиогеоэкологического мониторинга важна и многообразна.

1. Природные геохимические барьеры в различных ландшафтах и характерные для накопления разных радионуклидов неодинаковы. Так, например, для урана важное значение имеют *восстановительные (резко-глеевый и сероводородный)* барьеры для радия – щелочной для тория – сорбционный барьеры. Для

радиоактивных изотопов железа, марганца и кобальта характерны кислородные (окислительные) и сорбционные барьеры, для радиоцезия важны щелочные, глеевые и сорбционные барьеры. В ландшафтных системах эти барьеры часто носят комплексный и совмещенный характер. Среди латеральных геохимических барьеров важна роль комплексных щелочно-глеево-сорбционных (D-C-G) барьеров, располагающихся по окраинам пойменных болот с близнейтральной или слабощелочной средой, а также кислородно-сорбционных (A-G) барьеров в местах разгрузки глеевых вод. В вертикальном распределении радионуклидов выделяется ведущая роль сорбции их органическим веществом почв, с фиксацией в верхних гумусовых горизонтах (до 10–15 см).

2. Число проб, отбираемых для выяснения степени загрязнения территории, может быть сокращено, т. к. на барьерах концентрируются элементы, поступающие со значительной площади, например, с бассейна небольшой реки или оврага. Поэтому основным полем методом наших исследований является ландшафтно-геохимическое профилирование.

3. С целью локализации радионуклидного загрязнения можно создавать искусственные геохимические барьеры на пути различных техногенных потоков. Опыт их создания имеется. Материал для создания барьеров может быть найден в самих изучаемых ландшафтах. Таким образом, геохимическое изучение ландшафта позволяет не только установить закономерности распределения загрязнения, но и наметить пути борьбы с ним на основе теории геохимических барьеров.

Установлено, что при работе Смоленской АЭС без существенных аварий не происходит загрязнения ландшафтов за пределами ее промплощадки и водохранилища-охладителя. Здесь вполне достаточно существование природных геохимических барьеров в ландшафтах промплощадки и донных илах водохранилища. В случае аварийных ситуаций природные геохимические барьеры не смогут за короткий срок задержать значительное количество поступивших радионуклидов. Их необходимо усиливать искусственными аналогами, материалом для которых могут служить торф, глинистые почвы или отходы пищевой и строительной промышленности. Все эти вопросы в той или иной мере были решены нами в процессе многолетних ландшафтно-геохимических и радиогеоэко-

логических исследований конкретной территории и отдельных ее участков [229].

Аргуньские ландшафты. В другом ключевом районе, в При аргунье на протяжении более 30 лет постоянно действуют следующие источники радиоактивного загрязнения: урановые и уран-молибденовые руды в недрах, вскрытые карьерами и подземными горными выработками; отвалы и склады низкосортных и забалансовых руд; горно-металлургический завод; хвостохранилища жидких отходов; участок кучного выщелачивания урана; промышленные дороги, по которым перевозится урановая руда; ТЭЦ, работающая на бурых углях, содержащих уран, торий и радий; гидрозолохранилище ТЭЦ; множество природных и техногенных болот пади Бамбакайской, в которые сбрасывались ураноносные шахтные воды. В данной статье мы рассмотрим ландшафтно-геохимические особенности загрязнения шахтными водами пади Бамбакайской (изученные нами совместно с А. Е. Воробьевым).

Падь Бамбакайская расположена на южных отрогах Аргуньского хребта, окружена ландшафтами горных сухих степей на водоразделах и склонах гор, формирующихся на скальном основании, сложенным изверженными (гранитами) и метаморфическими (гранито-гнейсы) породами. В узких межгорных падях формируются луговые и лугово-болотные ландшафты. Такое сообщество элементарных ландшафтов объединяется в *аргуньский вид* геохимических ландшафтов.

Шахтные воды уранодобывающего предприятия в течение почти 18 лет (до 1990 г.) через водораздельную часть Аргуньского хребта сливались по трубопроводу в падь Бамбакайскую. По химическому составу шахтные воды заметно отличаются от природных вод района. По данным Б. Н. Маринова сточные шахтные воды имели сульфатно-гидрокарбонатно-магниево-кальциево-натриевый состав, слабощелочную реакцию (рН 8,1), с общей минерализацией до 700 мг/л. В водах отмечалось повышенное содержание U, Mo, Mn, St, F, Be и Cd. Содержание U, Be, F, Cd и Mo превышали ПДК в несколько раз. Всего было сброшено в падь Бамбакайскую около 200 т урана, примерно столько же молибдена и значительное количество марганца [188].

В результате поступления шахтных вод в пади Бамбакайской образовалось техногенное болото длиной 1,5 км и шириной 300 м

В нем накопилось около 75% сброшенного шахтного урана, около половины молибдена и марганца. Образовались техногенные минералы – настуран, ильземонит, монгонит, псиломелан и др. [192].

Наши исследования начались через 3 года после прекращения слива шахтных вод в падь Бамбакайскую. Изучение техногенного болота проводилось на двух ландшафтно-геохимических профилях (А-В и С-Д) вкрест простираения болота в передовой и тыловой его частей. Изучалось содержание U, Mo, Mn и других элементов, формы их нахождения в почвах, водах и растениях. Были установлены участки накопления этих элементов на геохимических барьерах – на *восстановительном глеевом* (С) – урана, на *сорбционном* (G) – урана и молибдена, на *щелочном* (D) – марганца и на *испарительном* (F) – урана и молибдена. В растениях техногенного болота проявился *биогеохимический барьер*: слабо – для урана и более контрастно – для молибдена и марганца

Было установлено, что в почвах техногенного болота содержание урана, молибдена и марганца на порядок выше в передовой части (разрез А-В) по сравнению с его тыловой частью (разрез С-Д). В связи с тем, что ландшафтно-геохимические условия в обеих частях болота были одинаковые, о чем свидетельствуют одни и те же формы нахождения U, Mo и Mn в почвах, состав вод и растительность, можно считать, что изменения концентрации элементов связаны с существованием в передовой части *восстановительного резкоглеевого – сорбционного барьера* типа C3-G3 и в связи с этим с истощением рудничных вод при прохождении их через болото в тыловую его часть [192].

В этих профилях содержание U, Mo и Mn хорошо коррелируется что свидетельствует об отсутствии существенного перераспределения их после отложения в техногенном болоте. Уран и молибден концентрируются в перегнойно-торфянистых глеевых почвах техногенного болота до глубины 50–60 см. Вынос этих элементов происходил поверхностными окислительными (дождевыми) водами лишь из тонкого верхнего (5–10 см) слоя почв.

Анализ Eh-pH условий существования основных форм нахождения U, Mo и Mn позволил сделать вывод о том, что окислительно-восстановительный потенциал в средней и нижней частях болот (глубже 10 см) был восстановительным или равновесным только с оксидом урана. Весь молибден здесь оказался в окисленной

(подвижной) форме. Такое состояние этих двух элементов возможно при значениях Eh от -180 до -280 мВ и $pH = 8,5-9,5$. Это позволяет считать, что в болоте, кроме верхней его части, существовал *восстановительный резкоглеевый барьер* для U, сохранивший его концентрацию. Молибден в почве всего техногенного болота образует растворимый ильземанит ($Mo_4O_8 \cdot nH_2O$). Марганец здесь находится в виде родохрозита ($MnCO_3$), а свинец, вероятно в виде сульфата ($PbSO_4$).

Кислотно-щелочная обстановка pH вод в техногенном болоте определяется присутствием родохрозита ($MnCO_3$), pH равновесия которого при нормальных условиях равен 8,5–9,5. Таким образом, для Mn в илах болота, вероятно, существует *щелочной барьер D3 (D7)*.

Восстановительный резкоглеевый барьер в илах техногенного болота может существовать долгое время при условии существования достаточного увлажнения илов и застойного режима. При осушении болота и последующем понижении уровня почвенных вод будет увеличиваться глубина окисления урана, что приведет к увеличению его миграции из болота в долину р. Аргунь.

Растения, произрастающие на техногенном болоте, активно поглощают U, Mo, Mn и Sr из илов и шахтных вод. Концентрации этих элементов в растениях на 2 порядка выше кларковых. Свинец плохо поглощается растениями. Уран интенсивно поглощается ивой (кустарниковой), менее – осокой и хвощем. Молибден максимально концентрируется в осоке и иве. Стронций сильно поглощается чертополохом, менее – ивой и еще менее – осокой. Чертополох интенсивно накапливает литий из почвы. Содержание всех элементов в растениях не коррелируется с их содержанием в почвах и это указывает на разные поглотительные свойства растений. В целом можно сказать, что в летний вегетационный период в техногенном болоте резко выражен *биогеохимический барьер* для основных элементов, загрязняющих ландшафт.

Содержание элементов в золе болотной растительности следующее: урана – до $1 \cdot 10^{-20}\%$, Mo – до $2 \cdot 10^{-2}\%$, Mn – до 2%. Несложные расчеты показывают, что если увеличить плотность произрастания травянистой растительности (осоки) в 3 раза по сравнению с современной, то с площади техногенного болота путем скашивания, сбора и сжигания трав можно удалить до 50 кг урана и 60 кг

молибдена в год: травянистые растения могут быть использованы как средство локализации и удаления части токсичных элементов из почвы.

Емкость самого техногенного болота для локализации U и Mo как главных загрязнителей ландшафта может увеличиться, если в илах, обогащенных органическим веществом и сульфат-ионом, резко размножатся анаэробные бактерии-десульфуризаторы и появится мощный гидротроиллеитовый горизонт, в котором возникнет *резковосстановительный сероводородный барьер* (с $E_h < -350$ mv), благоприятным для осаждения не только урана, но и молибдена в виде иордезита – сажистых агрегатов сульфида Mo (MoS_2).

Для предотвращения выноса урана из верхнего слоя почвы естественным способом при размыве и окислении ее дождевой водой в тыловой части техногенного болота целесообразно создать искусственный *сорбционный барьер*, используя местные доступные природные материалы: монтмориллонитовые глины, болотные илы, гумусовые горизонты почв, цеолиты.

В нижнюю часть пади Бамбакай, в непосредственной близости от р. Аргунь поступает основная часть окисленного с поверхности подвижного урана и большая часть всего загрязняющего молибдена. Здесь в засушливый период года формируется обширный содово-сульфатный солончак в виде пухляка, солевых корок и выцветов. По нашим данным в этих солевых образованиях накапливаются уран, молибден и марганец на *испарительном барьере* F4 (F8). Концентрации урана и молибдена на испарительном барьере превышают в десятки раз их содержание в нижних слоях солончака, марганца в 3–4 раза. В целях локализации и удаления загрязнения ураном и молибденом из ландшафта можно рекомендовать механизированный сбор солевых образований их утилизацию или захоронение [192].

Исследования в европейской части России и Приаргунье легли в основу разработки и составления ландшафтно-геохимических карт, показали большую роль природных, техногенных и искусственных геохимических барьеров в локализации радиоактивного загрязнения, позволили разработать методику радиогеоэкологического мониторинга и установить разную интенсивность самоочищения от радионуклидов, сопряженных между собой ви-

дов ландшафтов как систем а также их составляющих (внутрисистемных) компонентов.

Методика ландшафтно-геохимического анализа, включающая в себя изучение природных и техногенных барьеров, может эффективно использоваться при разработке критериев оценки экологического состояния окружающей среды на основе краткосрочного и долгосрочного мониторинга загрязненных радионуклидами территорий. Результаты ландшафтно-геохимического картографирования (моделирования) могут использоваться в качестве методологической основы разработки мероприятий по охране природы от воздействия радиоактивных и сопутствующих токсичных веществ, их локализации и утилизации, экономической оценки ущерба от хозяйственной деятельности и, в конечном итоге, для контроля качества природной среды.

3 6 МИГРАЦИЯ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ИСКУССТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ

Эпоха массовых испытании ядерного оружия в атмосфере и других средах, скорее всего, уже прошла. Поэтому большого количества коротко- и среднеживущих радионуклидов, таких как ^{131}I , ^{140}Ba , ^{40}La , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{141}Ce , ^{103}Ru , ^{89}Sr , ^{144}Ce и ^{106}Ru ни в атмосфере, ни на почве уже нет [126]. Но эта эпоха все же оставила до сих пор ощутимое наследие - глобальное загрязнение в виде долгоживущих радионуклидов, повсеместно распределенных по земному шару [146, 427]. Основными среди них являются ^{137}Cs (период полураспада 30,1 года), ^{90}Sr (28,6 лет), ^{239}Pu (24110 лет) и ^{240}Pu (6553 года). Кроме них, хотя и в меньшем количестве, присутствуют ^{238}Pu (86,4 года) и некоторые долгоживущие изотопы редкоземельных элементов, например, ^{154}Eu (8,5 лет). Основное поступление на земную поверхность ^{238}Pu связано не с ядерными взрывами, а со сгоранием в атмосфере в 1964 г. американского космического спутника SNAP-9A, где этот радионуклид использовался как изотопный источник энергии [437].

Особое место в настоящее время заняли в радионуклидном загрязнении окружающей среды тяжелые аварии ядерных реакторов. При тяжелых авариях реакторов происходит высокотемпературное плавление всей или части активной зоны; и, если реактор не

прикрыт мощным прочным колпаком, как это было во время аварии на АЭС “Три-Майл-Айленд” в 1979 г. в США, значительная часть радионуклидов, особенно летучих, попадает в атмосферу. Такой вариант наблюдался при аварии реактора в Уиндскейл в 1957 г в Великобритании [407]. Если же тяжелая авария сопровождается взрывом активной зоны (хотя бы тепловым), как это случилось на четвёртом блоке Чернобыльской АЭС, в атмосферу попадает практически весь набор радионуклидов, которые накопились в реакторе к моменту взрыва, хотя доля выброса каждого из радионуклидов может быть весьма разной [12].

Из всего набора выброшенных при авариях реакторов радионуклидов через 2–3 года (даже без учета фракционирования между ними) значимыми останутся лишь ^{90}Sr (28,5 лет), ^{137}Cs (30,1 года), ^{238}Pu (86,4 года), ^{240}Pu (6553 года), ^{239}Pu (24110 лет), ^{241}Am (433 года), а с учетом плохой летучести ^{90}Sr и трансурановых радионуклидов на удалении в 100 км и более от аварийного реактора ведущим радионуклидом является ^{137}Cs [127].

Основные пути формирования радиационной обстановки связаны с выпадениями радиоактивных продуктов из атмосферы, а также с переносом и аккумуляцией радионуклидов при их сбросах в объекты гидросферы. Второй путь обычно не приводит к загрязнению больших территорий или ландшафтов высоких рангов, этот путь является одной из причин изменения поля радиоактивного загрязнения, сформировавшегося в результате атмосферных выпадений. Этот путь загрязнения может формироваться и как самостоятельный. При сбросе жидких радиоактивных отходов в водные объекты, а также при загрязнении геологической среды при подземных ядерных взрывах и захоронении радиоактивных отходов в подземных могильниках возможно формирование локальных пятен радиоактивного загрязнения на земной поверхности, которое может рассматриваться как загрязнение ландшафтов низких рангов [40, 46, 128, 437].

В процессе выпадения радионуклидов из атмосферы ландшафтные особенности оказывают прямое воздействие на характер поля загрязнения путем влияния на направление и скорость воздушного потока в приземном слое. Влияние подстилающей поверхности на особенности структуры поля радиоактивного загрязнения при атмосферных выпадениях может быть весьма значительным напри

мер, влияние залесенности местности, мезоформ рельефа населенных пунктов, гидроморфных ландшафтов [142].

При любом виде загрязнения радионуклиды начинают мигрировать в сопряженных ландшафтах, формируя дозовые нагрузки на население и экосистемы, которые с течением времени изменяются в зависимости от радиоактивного распада радионуклидов и от их перераспределения в ландшафте.

Возможно и вторичное радиоактивное загрязнение. Оно связано с осевшей на подстилающую поверхность радиоактивной пылью, поднятой ветром. При выраженной ветровой эрозии почвы возможно смещение границ первичного пятна загрязнения, как правило, незначительное [406]. В ряде случаев возможен ветровой перенос пыли или продуктов горения, возникших за счет лесных пожаров на загрязненных территориях, на большие расстояния [191, 205].

Вторичное горизонтальное перераспределение радионуклидов, сорбированных на почвенных частицах, в зонах с отсутствием ветровой эрозии происходит преимущественно за счет смыва, транзита и переотложения наносов водными потоками, формирование которых начинается со склонов междуречий. В ненарушенных ландшафтах равнин темпы смыва почв составляют менее 0,001 т/га [185] и поэтому не играют значимой роли в трансформации поля радиоактивного загрязнения. Здесь происходит преимущественно вертикальное перераспределение радионуклидов. В пределах агроландшафтов темпы водно-эрозионных процессов на 3 и более порядков выше, они являются ведущими агентами перераспределения материала, и активно влияют на трансформацию поля радиоактивного загрязнения и формирование доз облучения людей и экосистем.

Трансформация уровней радиоактивного загрязнения в естественных и сельскохозяйственных ландшафтах равнин. После Чернобыльской аварии основным долгоживущим дозообразующим радионуклидом стал ^{137}Cs . Его выпадение на территории Европы оцениваются в $7,8 \cdot 10^{16}$ Бк (2,1 МКи), что составляет 15% его количества, наработанного в реакторе четвертого блока к моменту аварии. Около 70% выпадений ^{137}Cs приходится на европейскую часть бывшего СССР. Эти оценки получены в результате обобщения информации о выпадениях этого радионуклида по практически всем странам Европы [13]. Для наблюдения динамики из

менения уровней загрязнения особую роль играют данные о его миграции и накоплении на геохимических барьерах, что важно для оценки дозовых нагрузок на население. На пути транспортировки смытой почвы со склонов в русла рек при анализе изменения первичного поля загрязнения с течением времени значимыми являются, прежде всего, механические барьеры, которые, как правило, в условиях сезонного переувлажнения и иных воздействий рассматриваются как комплексные.

^{137}Cs прочно сорбируется почвенными частицами, преимущественно илистых фракций, и перемещается совместно с ними [210, 325, 422]. Его перераспределение происходит главным образом благодаря процессам водной эрозии и аккумуляции, распространенных на обширных территориях пахотных земель и примыкающих к ним верхних звеньев флювиальной сети [186, 336].

В радиоэкологии придается большое значение исследованию форм профилей ^{137}Cs в почве и их динамики. От заглубления цезия зависит процентное соотношение прямого и рассеянного гамма-излучения над поверхностью почвы, от чего зависит доза внешнего облучения биологических объектов [146, 211]. Чем больше рассеянных гамма-квантов выходит на поверхность (чем более равномерно распределено радионуклида в почве, чем глубже смещен его максимум относительно поверхности), тем меньшую дозу получит человек.

После Чернобыльской аварии в системе Гидрометеослужбы в 1989–93 гг. проводилось экспериментальное исследование миграции ^{137}Cs в почвах [335]. Отбор проб почв проводился в зоне влияния Чернобыльской аварии с уровнями загрязнения по ^{137}Cs в 0,5–50 Ки/км². Для послыйного отбора проб выбирались естественные ландшафты с минимальным для обследуемой территории влиянием как естественных факторов перераспределения почвенной массы (смыв, эрозия, ветровой перенос), так и антропогенных факторов. Пробы отбирались на междуречьях, где отчетливо просматривались зональные ландшафтные признаки. Это делалось для оценки естественной вертикальной миграции цезия вне зон влияния природных и антропогенных процессов, связанных с горизонтальным перемещением слоя почвы. Всего в рамках описываемого исследования было отобрано около 1000 послыйных проб (в их числе пробы, отобранные в 60-километровой зоне ЧАЭС).

Были выбраны 56 точек на семи маршрутах, секущих восточный чернобыльский след на расстоянии 40; 200; 350; 450; 600; 750; 1100 км от ЧАЭС [410]. Пробы почвы отбирались на глубину, обеспечивающую определение полного количества ^{137}Cs в вертикальном разрезе почвы. В каждой точке отбиралось 6 проб почвы по слоям: 0–1, 1–2, 2–3, 3–5, 5–10, 10–15 см (в ряде случаев добавлялись слои 15–20 и 20–30 см). По результатам γ -спектрального анализа (на июнь 1991 г.) интегральный запас ^{137}Cs в этих точках составил 45,1–1350 кБк/м², причем 70% точек лежат в интервале запаса 100–152 кБк/м². Из 56 точек наблюдений 30 представляли типичный ландшафт междуречья лесной природной зоны (подзолистые и дерново-подзолистые почвы), 26 – степной и лесостепной зоны (черноземы и серые лесные почвы). В большинстве почв в слое 0–15 см содержалось 100% ^{137}Cs , а в слое 0–5 см в ненарушенных почвах содержалось, как правило, более 70% ^{137}Cs , т. е. основное количество активности (70%) ни в одном из случаев не выходило за пределы горизонтов A_0 и A_1 (подстилка и гумусовый горизонт).

Для лесной зоны типична ситуация, когда через 5 лет после аварии в верхнем слое (5 см) дерново-подзолистой тяжело-суглинистой почвы содержится 90% активности ^{137}Cs ; в том же слое легко-суглинистой почвы того же типа содержится всего около 70% активности ^{137}Cs . Аналогичная ситуация обнаруживается и при анализе профилей распределения ^{137}Cs в почвах степной зоны, где определяющую роль в заглублении ^{137}Cs играет механический состав почвы. Необходимо отметить, что подобные оценки приводились и в результате исследований заглубления радиоцезия в почве по состоянию на лето 1986 г. [127]. Это говорит о том, что, вероятнее всего, профиль ^{137}Cs в естественном ландшафте формируется очень быстро – в течение нескольких недель-первых месяцев после выпадения, после чего стабилизируется и весьма слабо изменяется во времени, нарушаясь только при воздействии таких факторов как интенсивные биотурбации или антропогенные воздействия: раскорчевка деревьев, строительство и земляные работы [126].

Результаты анализа послойных проб показывают, что концентрация ^{137}Cs в естественных ландшафтах междуречий уменьшается с глубиной приблизительно по экспоненциальному закону [12]:

$$q(z) = Q \beta \exp(-\beta z) \quad (3.1)$$

где $q(z)$ – концентрация ^{137}Cs в почве, мкКи/г, на глубине z в заданных весовых единицах, г/см²; Q – запас ^{137}Cs в почве, мкКи/см²; β – параметр заглабления, см²/г – величина, обратная глубине, на которой концентрация уменьшается в e раз.

Диапазон изменения β лежит в пределах от 0,1 до 10 см²/г (рис. 3.15).

Значения $\beta > 2$ см²/г (очень слабое заглабление) характерны для хорошо задернованных почв тяжелого механического состава (черноземы, дерново-подзолистые тяжелосуглинистые) – 18% проб из отобранных в ландшафтах степи и лесостепи, 15% – в ландшафтах лесной зоны. Наиболее распространенным является заглабление, описываемое экспонен-

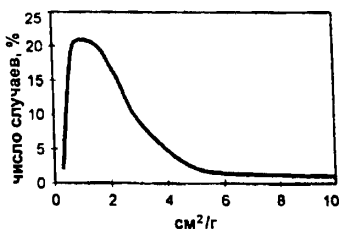


Рис. 3.15. Распределение значений показателя β при экспоненциальном заглаблении ^{137}Cs в почвах естественных ландшафтов междуречий по пробам, отобранным в ходе экспериментального исследования Росгидромета [335]

той с показателем β в диапазоне 1–2 см²/г (65% послынных проб отобранных в ландшафтах лесной природной зоны, 69% – в ландшафтах лесостепной и степной зон). Низкие значения β (< 1 см²/г) характерны для гидроморфных ландшафтов (комплекс болотных почв, дерново-глеевые луговые почвы), и иногда для автоморфных элювиальных ландшафтов с несложным травянистым покровом на почвах лёгкого механического состава (подзолистые и дерново-подзолистые песчаные и супесчаные почвы).

С этой точки зрения был проинтерпретирован массив в 1000 проб отобранных по программе Гидрометеослужбы в 1989–93 гг. [143 410]. Массив был разбит на две части по принадлежности мест отбора проб к лесной и степной зонам. Внутри каждого массива были выделены два подмассива – пробы зональных и азональных (гидроморфных и элювиальных) ландшафтов. Установлено, что в гидроморфных и элювиальных ландшафтах центр запаса ^{137}Cs (медиана его глубинного распределения) заглаблен типичными зональными ландшафтами на 3–5 см. Для зональных ландшафтов выявлено большее заглабление ^{137}Cs в лесной природной зоне по срав-

нению со степной, граница между которыми определяется сменой преимущественно промывного режима и кислой реакции почвенных растворов на выпотной режим и щелочную реакцию вод. Обоснование этой границы и ее использование при исследованиях миграции радионуклидов предложено А. И. Перельманом [224]. Центр запаса ^{137}Cs в северной зоне располагался на глубине 1,8 см, в южной – 1,1 см (по состоянию на 1993 г.).

Характерный для распаханых почв профиль описывается значением глубины, до которой равномерно распределен радионуклид независимо от природной зоны. Обычно, глубина пахотного слоя на полях зерновых и овощных культур составляет 25–30 см.

Коэффициенты для расчета мощности дозы по данным о запасах ^{137}Cs с учетом заглубления могут быть определены методом численного интегрирования [145, 146]. Мощности доз, создаваемых излучениями, исходящими из тонких слоев почвы на переменных глубинах, содержащих запас ^{137}Cs приняты в соответствии с принимаемой моделью заглубления (экспоненциальной, равномерной, другой). При пленочном загрязнении ^{137}Cs в 37 кБк/м² (1 Ки/км²) мощность дозы γ -излучения ^{137}Cs на высоте 1 м будет составлять около 10 мкР/ч. При распахке на глубину около 30 см мощность дозы будет ослаблена до примерно 2 мкР/ч [13].

Связь между показателями экспоненты β при описании вертикальной миграции ^{137}Cs в условиях естественных ландшафтов междуречий и величинами мощности дозы γ -излучения на высоте 1 м для уровней в 1 Ки/км² по ^{137}Cs (рис. 3.16) показывает, что при $\beta > 1 \text{ см}^2/\text{г}$, значения мощности дозы изменяются от 7 до 10 мкР/ч., т. е. всего в 1,4 раза. При $\beta < 1 \text{ см}^2/\text{г}$, характеризующих аномально повышенное заглубление, мощность дозы изменяется от 1 до 7 мкР/ч. Именно поэтому при расчете мощности дозы необходимо специ-

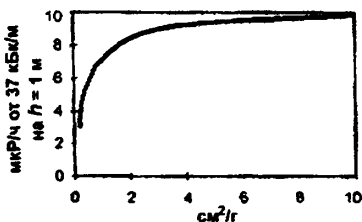


Рис. 3.16. Связь между показателем экспоненты β при описании вертикальной миграции ^{137}Cs в условиях естественных ландшафтов междуречий и величинами мощности дозы γ -излучения на высоте 1 м для уровней в 37 кБк/м² (1 Ки/км²) по ^{137}Cs

ально выделять границы ландшафтов с аномальным заглублением, оценивать колебания значений β в этих ландшафтах и время пребывания биологического объекта в их пределах. В данном случае подчеркивается необходимость выделения зон аккумуляции, смыва и транзита почвенной массы с целью детального анализа профилей распределения ^{137}Cs по глубине почвы.

В сопряженных ландшафтах малых водосборов, особенно в зонах интенсивного сельскохозяйственного освоения наблюдается большое разнообразие профилей вертикального распределения ^{137}Cs в почве, математическое описание таких распределений возможно по уравнениям, в которые входят чаще всего суммы нескольких экспонент.

В дальнейшем речь пойдет в значительной мере о результатах исследований авторов в Плавском цезиевом пятне (Тульская область). В проанализированных пробах радионуклиды на ходятся примерно в следующем соотношении по состоянию на апрель 1997 г. (подобный радионуклидный состав может рассматриваться как характерный для всего восточного чернобыльского следа на расстоянии более 200 км от источника): ^{137}Cs : ^{134}Cs : ^{90}Sr : ^{238}Pu : $^{239,240}\text{Pu}$: ^{241}Am =1:0,018:0,047:0,00025:0,00073:0,00021

Это еще раз свидетельствует о подавляющем преобладании активности ^{137}Cs в почве по состоянию на конец XX в.

Вертикальное распределение трех основных долгоживущих радионуклидов (^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$) показано на рис. 3.17. Отметим что ^{134}Cs практически повторяет распределение ^{137}Cs , а ^{238}Pu и ^{241}Am – распределение $^{239+240}\text{Pu}$. Поскольку проба была взята в аккумулятивной фации днища балки, то в распределении радионук-

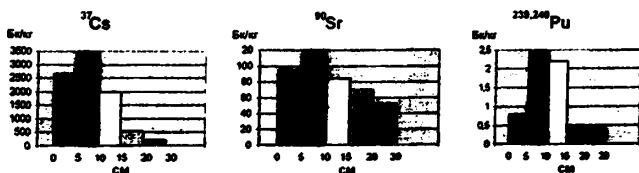


Рис. 3.17. Вертикальное распределение в почве трех основных долгоживущих радионуклидов: ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, Тульская область, Плавский район, аккумулятивное днище балки Гусиная Лапка, бассейн р. Локны (1997)

лидов просматривается “надстройка” экспоненциального первичного профиля верхним слоем намывной почвы, относительно менее загрязненной. Интегральное значение загрязнения ^{137}Cs в этой точке в 1,8 раза выше, чем среднее значение этого показателя по всему водосбору.

Средние значения запаса ^{137}Cs для днища, склонов балки и прилегающих междуречий свидетельствуют о тенденции увеличения уровней в пониженных аккумулятивных формах рельефа, характерных для Среднерусской возвышенности в условиях интенсивного хозяйственного освоения (табл. 3.1).

Таблица 3 1

Результаты анализа вариации значений запаса ^{137}Cs в геосистемах балки Гусиная Лапка (бассейн р. Локны) и прилегающих междуречий (Плавский р-н, Тульская обл.)

Геосистема	x кБк/м ²	$\sigma \pm$ кБк/м ²	коэф. вар., %
Днище балки	386	47,7	12,3
Склоны балки	365	81,4	22,8
Междуречья	317	49,2	15,5

Поскольку среднегодовые темпы смыва с пашни на севере Среднерусской возвышенности, где расположены детально обследованные балочные водосборы, составляют 5–10 т/га [185], что соответствует потере не более 1 мм почвы в год, то за 14 лет, прошедших между Чернобыльской аварией и временем данного исследования, суммарных потерь ^{137}Cs на пахотных склонах в пределах Плавского цезиевого пятна не произошло по причине того, что ^{137}Cs на большей части территории был равномерно перемешан в пахотном слое 0–25 см [397]. Исключение составляют нижние края пашни с высокими валами, где наблюдается аккумуляция наносов, способствующая повышению уровней загрязнения до 800 кБк/м² при среднем загрязнении по всему водосбору в 330 кБк/м². Зонами активной аккумуляции являются также отдельные задернованные участки балочных склонов, где происходит сток воды и наносов с пашни. Доля подобных участков склонов, отчетливо морфологически выраженных, не составляет обычно более 5% суммарной площади балочных склонов. Аккумуляция наносов в отчетливо

проявляется на транзитно-аккумулятивном и аккумулятивном участках балочного днища, тогда как участки со вторичным донным врезом, расположенные в различных частях балочного днища в зависимости от типа балочной долины, являются зонами преимущественного транзита наносов.

Сравнительный анализ опробования почв на водосборах двух балок в Плавском районе Тульской области при исследовании загрязнения местности ^{137}Cs позволил связать особенности вертикального распределения этого радионуклида с механическими нарушениями почв в процессе эрозии и смыва.

По данным анализа 18 послонных проб установлена корреляция запаса ^{137}Cs и его проникновения в глубину почвы (рис. 3.18), что объясняется влиянием смыва и переотложения частиц почвы вместе с загрязняющим радионуклидом. Средняя глубина определяется как первый момент вертикального распределения

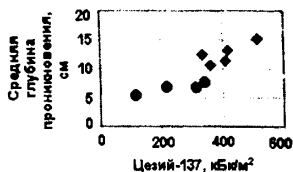


Рис. 3.18. Корреляция запаса ^{137}Cs и его проникновения в глубину почвы, Тульская область, Плавский район, балка Часовенков Верх, бассейн р. Локны (1996 г.):

● – зона смыва и транзита ◆ зона аккумуляции

Тесная корреляция запаса ^{137}Cs и средней глубины проникновения убедительно говорит о преобладающем влиянии на формы профилей ^{137}Cs смыва и переотложения частиц почвы временными водными потоками.

Установлена отрицательная корреляция мощности дозы и запаса ^{137}Cs (рис. 3.19). Это объясняется малой концентрацией цезия в намываемых на поверхность слоях почвы по сравнению с профилем сформировавшимся при выпадениях. Перенос цезия поверхностными водами в данном случае ослабляет мощность дозы и в области

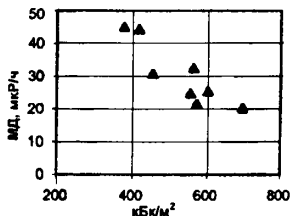


Рис. 3.19. Связь запаса ^{137}Cs с мощностью дозы γ -излучения ^{137}Cs , Тульская обл., Плавский район, балка Гусиная Лапка, бассейн р. Локны (1997 г.)

смыва за счет выноса радионуклида, и в области отложения за счет экранирования излучения перекрываемых малоактивными наносами слоев. Таким образом, можно утверждать, что роль аккумулятивных фаций в пределах малых водосборов в формировании доз внешнего облучения, вопреки ожиданию, не представляется значительной, несмотря на то, что такие фации служат коллекторами загрязнений.

Как было показано выше, зная запас Cs и его вертикальное распределение в почве можно рассчитать мощность дозы γ -излучения этого радионуклида. Отметим, что из-за неизбирательности дозиметрической аппаратуры такие оценки могут быть сделаны только расчетным путем. Итак, для лесных геосистем на междуречьях Плавского цезиевого пятна она оценивается в диапазоне 45–55 мкР/ч, для геосистем междуречья с травянистой растительностью и малым влиянием переотложения наносов – 38–48 мкР/ч (такие геосистемы редко встречаются в регионе из-за повсеместности распашки), для различных геосистем балки под луговой растительностью 20–50 мкР/ч, для пашни 15–25 кР/ч.

Такие оценки интересно сопоставить с данными о мощности дозы излучения от естественных радионуклидов в почвах исследуемого региона, равной 3–6 мкР/ч [12], и расчетной мощностью дозы от космического излучения, оцениваемой там же на уровне 3 мкР/ч. В настоящее время вклад от гамма-излучения ^{134}Cs пренебрежительно мал. Таким образом, показано, что ^{137}Cs в изучаемом районе вносит определяющую долю в формирование внешнего облучения биологических объектов, при этом геосистемы балки представляются относительно “благополучными”.

Аналогичные данные получены по другим регионам с радиоактивным загрязнением, имеющим инос происхождение. Так, например, имеются данные [131] по глубинному распределению ^{137}Cs на пойме рек Течи и Исети (зона влияния ПО “Маяк”, Южный Урал) где в долине р. Течи зафиксированы уровни до 2000 кБк/м², что в 2 раза превышает уровни, отмечаемые на прирусловых участках поймы. При этом максимум активности ^{137}Cs на центральной части поймы приходится на глубину 10–20 см а на прирусловых участках – на глубину 0–10 см.

Исследование загрязнения долины р. Енисей (зона влияния Красноярского горно-химического комбината) показало что максимум

активности ^{137}Cs приходится на глубину 28 см [203]. Данные вертикального распределения γ -излучающих радионуклидов по глубине не получены в пробе, взятой на острове Белый (в его ухвостье в месте наибольшей аккумуляции наносов).

Если проблема загрязнения аккумулятивных геосистем низких рангов оценивается нами как совершенно очевидная, однако, не столь опасная, как кажется на первый взгляд, то проблема попадания радионуклидов в организмы домашних животных со взвешенным материалом при водопое и луговом откорме в днищах балок в период интенсивного перемещения наносов после весеннего снеготаяния и ливней представляется весьма существенной.

Исследования пробы воды из р. Плава, отобранной в апреле 1997 г., показали содержание в ней ^{137}Cs в 0,098 Бк/л, что существенно ниже временно допустимого уровня, равного 15,5 Бк/л, согласно ВДУ-91. Определено также, что 90% радиоцезия содержится во взвеси, 10% – в растворенном состоянии.

В то же время, измерение отфильтрованного осадка из пробы воды, взятой с лотка в эрозионной рытвине на склоне балки и содержащей наносы с пашни, располагающейся на междуречье, показало весьма существенное загрязнение (2350 Бк/кг). При этом концентрация ^{134}Cs характеризуется значением в 29,3 Бк/кг. Использование людьми такой воды в качестве питьевой практически исключено, т. к. в населенных пунктах повсюду имеются артезианские колодцы, качество воды в которых оценивается [202] на 4 порядка ниже временно допустимого уровня. Загрязненные наносы могут попадать в организм домашних животных при водопое. В данном случае речь идет о временном водотоке, существующем не более 2–3 недель в году, однако такие водотоки формируют конуса наносов небольшой площади с достаточно высоким содержанием ^{137}Cs .

В нижней части ложбины смыва с междуречья, на перегипе склона балки Гусиная Лапка был обследован такой конус площадью около 7 м² и толщиной 4–5 см. На этом конусе после высыхания водотока были отобраны пробы свежих наносов. Почва срезалась на глубину 4,5 см с двух квадратов размером 50×50 см. Содержание ^{137}Cs оказалось равным 1523 и 1243 Бк/кг, ^{134}Cs – 24,8 и 20,4 Бк/кг.

Из места более существенной аккумуляции наносов в балке больших размеров – (Часовенков Верх), где геоморфологические процессы идут более интенсивно, также были отобраны две пробы

в виде кубов размером $10 \times 10 \times 10$ см. Именно такая мощность на носов в 10 см была характерна для исследуемого участка. Результаты измерения содержания радиоцезия в наносах примерно совпали с вышеприведенными: 1483 и 1404 Бк/кг по ^{137}Cs , 248 и 230 Бк/кг по ^{134}Cs .

Уменьшение в 1,5–1,7 раза концентрации радиоцезия в пробах отложившихся наносов относительно пробы осадка, отфильтрованного из пробы воды временного водотока, объясняется выносом части цезия и его переотложением в ложбине ниже по склону.

Необходимо отметить, что в склоновой ложбине или днище балки после высыхания временного водотока на увлажненной почве быстро развивается луговое влажнотравье, с часто несплошным проективным покрытием. При выпасе эта трава попадает в организм коров вместе с почвой, и может вызывать увеличение концентрации радиоцезия в молочных продуктах, особенно, в период выпаса непосредственно после прекращения действия временных водотоков.

Измерение четырех проб травы, отобранных в период после весеннего паводка 1997 г., показало весьма широкий разброс значений ее загрязнения радиоцезием, отражающий неравномерность действия потока воды, несущего свежие наносы, на разные морфологические элементы балки. Две пробы травы, отобранные на склонах балки, ниже формирования конуса наносов на границе пашня-луг у балочной бровки, показали содержание ^{137}Cs в 0,041 кБк/м (загрязнение травы дано в площадных единицах, т. к. сразу после отбора она не была взвешена). В месте отбора проб переотложения наносов не происходит. Плотность загрязнения почвы в месте отбора проб травы составляла около 400 кБк/м². Переход радиоцезия из почвы в траву может быть оценен в 0,01%.

Проба травы отобранная в днище левого отвершка балки Гусиная Лапка, на участке с признаками интенсивной аккумуляции наносов где плотность загрязнения почвы ^{137}Cs оценивается в 659 кБк/м² (что всего в 1,7 раза выше, чем на склонах балки без признаков аккумуляции), показывает уровень загрязнения травы в 16,9 раз выше, чем на склонах той же балки на участках отсутствия интенсивного переотложения наносов (0,65 кБк/м²). Переход радиоцезия из почвы в траву может быть оценен в 0,1%, что на порядок выше, чем на склонах без признаков аккумуляции наносов.

В молоке, взятом от коровы, выпасавшейся весной 1998 г. в балках долины р. Локна, радиоцезия оказалось 0 16 Бк/кг по ^{137}Cs и 0,015 Бк/кг по ^{134}Cs .

Полученные результаты вступают в противоречие с достаточно твердо установившимся в последние годы мнением [190, 203], о том, что аккумулятивные ландшафты представляют опасность как источник внешнего облучения, а роль их в формировании внутреннего облучения с течением времени понижается.

3 7 ЗОНИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИЙ ПРИ ВЫБОРЕ УЧАСТКОВ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Близповерхностное размещение на сегодняшний день является самым распространенным способом хранения радиоактивных веществ [31]. Оценка безопасности размещения включает сведения по взаимодействию твердых веществ (матриц отходов, материалов инженерных барьеров и вмещающих горных пород) с омывающими их природными водами. На настоящий момент эти сведения являются определяющими в прогнозе поведения радионуклидов при долговременном хранении (захоронении).

При прочих равных условиях воздействие природных вод на горные породы, материалы инженерных барьеров (представленных преимущественно горными породами) и твердые матрицы отходов адекватны. Отсюда, одним из критериев выбора места захоронения является условие минимальности воздействия природных вод на горные породы.

В соответствии с этим производится зонирование по степени взаимодействия природных вод и горных пород с целью определения территорий, наиболее благоприятных для захоронения радиоактивных отходов.

Краткая характеристика интенсивности разрушающих процессов вблизи земной поверхности. На земной поверхности и вблизи нее широко развиты процессы разрушения и изменения природных и искусственных образований. Их интенсивность в различных регионах может быть существенно различной. Обычно она зависит от ландшафтных условий.

Анализ влияния ландшафтных условий на разрушение горных пород подземными водами является основой для дифференцирования регионов по их природной способности к ограничению перехода радиоактивных веществ из твердой фазы в жидкую и последующей миграции.

Скорость подземного химического выветривания, скорость подземной химической денудации, значения литогенной составляющей выноса, отношение выноса к остатку вещества, являются численными характеристиками процесса разрушения горных пород подземными водами. Значения этих характеристик для различных зон сведены в табл. 3.2 [62]

Таблица 3 2

Распространенность некоторых элементов
в породах земной коры

Элемент	Распространенность элементов в горных породах (вес. %) по А. П. Виноградову			
	Основные (базальт габбро)	Средние (диорит андезит)	Кислые (гранит грано-диорит)	Осадочные (глины и сланцы)
Na	1,97	3,0	2,77	0,66
Mg	4,5	2,18	0,56	1,34
Si	24,0	26,0	32,3	23,8
Cl	0,005	0,01	0,024	0 016
K	0,83	2,3	3,34	2,28
Ca	0 672	4 65	1,58	2,53

Из всех ландшафтных зон наименьшим значением выноса ($1,5 \text{ т/год км}^2$) характеризуются регионы тундры [62]. Скорости подземного химического выветривания и подземной химической денудации в этих регионах также наименьшие.

Низкое значение выноса свойственно также регионам степей умеренной зоны. Оно составляет $1,8 \text{ т/год км}^2$, что всего на 18% больше, чем в тундре [62]. Скорости подземной химической денудации в зонах степей и тундры также практически одинаковы и являются самыми низкими.

Скорость подземного химического выветривания в зонах степей в 4 раза выше, чем в тундре, зато отношение выноса к остатку в зонах степей в 5 раз меньше чем в тундре.

Низкая скорость подземного выветривания в тундре обусловлена преимущественным нахождением воды в форме льда. При этом движение подземных вод резко замедлено по сравнению с другими зонами. Различие в отношениях выноса и остатка связывается с разницей рН вод (6,0–6,5 в тундре и 7,0–7,7 в степях) [62].

Несколько более высокими значениями литогенной составляющей выноса, отношения выноса к остатку вещества, скорости подземного химического выветривания и скорости подземной химической денудации характеризуются степи тропиков и субтропиков. Остальным ландшафтными зонам свойственна более высокая интенсивность разрушающих процессов.

Выбор ландшафтной зоны, наиболее благоприятной для размещения радиоактивных веществ. Решение проблемы выбора зоны, наиболее благоприятной для длительного удержания радиоактивных веществ на месте хранения, связано с использованием указанных характеристик интенсивности разрушающего процесса

Априорное знание о том, какая из характеристик (литогенная составляющая выноса, отношение выноса к остатку вещества, скорость подземного химического выветривания или скорость подземной химической денудации) имеет более высокую значимость отсутствует. Волевое решение о большей приемлемости той или иной характеристики носит субъективный характер и может оказаться ошибочным. Поэтому принимается условие их равной значимости

Выбор зоны ведется двумя путями

1. Устанавливаются взвешенные значения отражений по отдельно взятой ландшафтной зоне. Для этого каждое значение в столбцах 2–5 (см. табл. 3.2) нормируется (делится) на наименьшие значения соответствующих столбцов. Полученные таким образом относительные значения суммируются по каждой строке отдельно.

Согласно результатам, представленным в табл. 3.3, наименьшей суммой взвешенных значений характеризуются степи умеренной зоны (7,8), тундра – несколькими большими значениями (8,0).

Наименьшая сумма взвешенных значений по строкам свойственна зоне с минимальным воздействием природных вод на горные породы

2 К следующей особенности относится различие содержания натрия и калия в природных водах. Известно, что основные, на

Таблица 3 3

Химический состав подземных вод по различным породам
северо-востока США (мг/л) [386]

Компонент	Водовмещающие породы			
	Гранит	Гнейс	Диорит	Базальт
HCO_3^-	145	89,3	66,1	137
SO_4^-	37,9	15,3	30,3	16,7
Cl^-	21,1	4,45	6,9	10,5
Ca^{++}	33,0	26,7	20,9	16,3
Na^+	26,2	3,73	18,7	36,2
Mg	10,1	4,73	2,58	5,42
K^+	3,1	2,47	1,40	4,87
Число анализов	27	8	17	29

более распространенные соединения калия и натрия характеризуются близкими свойствами, в том числе растворимостью (табл. 3.4 и 3.5). Также близки их средние содержания в горных породах (см. табл. 3.3). В зоне выветривания разрушаются и калиевые и натриевые минералы. Интенсивности разрушения главных породообразующих натрий- и калий- содержащих минералов (плагиоклазов и микроклина, соответственно) практически одинаковы (см. табл. 3.4). Несмотря на сходство перечисленных характеристик содержание калия в подземных водах на порядок меньше, чем натрия (см. табл. 3.3 и 3.6). Данная особенность устойчива и проявляется практически повсеместно, т. е. близкие по химическим свойствам элементы и их соединения в реальных

Таблица 3 4

Растворимость некоторых, наиболее распространенных
химических соединений натрия и калия (г/100 мл)
при 298.15°K и 1 атм [62]

Соединение	Растворимость	Соединение	Растворимость
K_2CO_3	111,7	Na_2CO_3	21,5
KCl	34,0	NaCl	36,0
KHCO_3	22	NaHCO_3	9,6
K_2SO_4	11, 1	Na_2SO_4	19,4

геологических условиях заметно различаются по интенсивности перехода из твердой фазы в жидкую

Таблица 3.5

Кинетика растворения полевых шпатов в различных горных породах, содержащих калий и натрий

Порода	Минерал	Содержание минерала в породе	Скорость растворения г/см ³ · с
Гранит	Плагиоклазы (Na)	35,3	$0,64 \cdot 10^{-12}$
	Микроклин (K)	26,8	$0,48 \cdot 10^{-12}$
Порфирит	Плагиоклазы (Na)	49,0	$1,32 \cdot 10^{-12}$
	Микроклин (K)	2,0	$1,28 \cdot 10^{-12}$

Устанавливается ограничение доверия к применимости выше указанных параметров при прогнозе взаимодействия твердой и жидкой фаз.

Таблица 3 6

Сопоставление среднего содержания натрия и калия различных накопителей (мг/л) [62]

Компоиент	Зона гипергенеза (мг/л)	Магматические и метаморфические породы (мг/л)	Термальные воды (Файф. У)
Na	45 5	9,74	864
K	4 6	1,62	88

Особенно показательны в этом отношении результаты гидрогеохимического опробования, проведенного на ручье, пересекающем Мунгашское медно кобальтовое месторождение в Западном Саяне [31]. Опробование произведено дважды: в периоды засухи и дождей. Место отбора проб расположено ниже рудной зоны, вскрываемой ручьем. В этой зоне, помимо меди и кобальта, присутствует также и олово.

В июне 1963 г. при отсутствии дождей воды ручья практически не содержали олова, зато медь присутствовала в концентрации до 0,012 мг/л, pH не превышал 6,2.

В августе 1964 г., когда шли затяжные дожди, содержание меди в водах ручья уменьшилось в 17 раз и составило всего 0,0007 мг/л,

pH повысился до 6,9. Обнаружены резко повышенные концентрации олова (до 0,1 мг/л). Эти данные противоречивы по следующим причинам:

а) уменьшение количества меди в водах ручья можно связать с увеличением общего количества воды (из-за повышения количества выпадения дождевых осадков), т. е. с разбавлением, но при этом становится необъяснимым резкое повышение концентраций олова;

б) в сезон дождей увеличивается общее количество воды ручья за счет атмосферных осадков; осадки характеризуются значениями pH от 6,1 до 6,3, а воды ручья во время засухи имеют pH = 6,2; естествен вопрос: "За счет чего pH вод ручья во время дождей возрастает до 6,9?";

в) наиболее распространенное в природе соединение олова касситерит (SnO_2), – является исключительно стойким к действию водных растворов; из других соединений:

- гидроксид олова находится в растворимом виде только в кислых растворах, когда pH не превышает 4,7 [297];
- сульфид олова (SnS_2) растворим только в щелочных растворах при pH = 9,0.

Тем самым исключается возможность объяснения появления олова в водах ручья за счет растворения оловосодержащих минералов.

Неординарное поведение химических элементов свидетельствует о том, что переход веществ из твердой фазы в жидкую и дальнейшая их миграция с потоком вод могут существенно отличаться от ожидаемых.

Это указывает на возможность полной неприменимости прогнозных параметров при характеристике ожидаемого перехода химических элементов из твердой фазы в жидкую в реальных геологических условиях

Особенности поведения радионуклидов в пунктах хранения
Поведение радионуклидов рассматривается на основе данных радиохимических исследований по хвостохранилищам, содержащим отходы переработки урановых руд.

Хвостохранилище гидрометаллургического завода Целинного горно-химического комбината в Северном Казахстане
содержит твердые радиоактивные отходы переработки урановых руд и дамбовые воды. Твердая фаза (пульпа) характеризуется по

вышенными концентрациями урана и радия (в десятки и сотни раз превышающих фоновые значения). Вокруг хвостохранилища отмечается множество мелких поверхностных водопоявлений. По ним, а также по наблюдательным скважинам производилось опробование вод. Результаты опробования показывают: общая минерализация растворов преимущественно высокая, закономерно и резко изменяющаяся со временем; содержание урана-238, радия-226, тория-230 а также изотопов полония, висмута и свинца в растворах низкое (значительно меньше уровня ПДК), слабо и закономерно изменяющиеся во времени. На этом основании устанавливается отсутствие связи между содержанием радионуклидов в твердой и жидкой фазах.

С 1994 по 1998 гг. в 36 водопоявлениях систематически отбирались пробы на радиохимический анализ. Обработка данных корреляционным, кластерным и факторным анализами показывает отсутствие значимой связи содержаний радионуклидов с содержаниями других химических компонентов вод. Отсутствует также значимая связь содержания радионуклидов между твердой и жидкой фазами.

Несмотря на высокую способность урана к миграции с водными растворами, а также на повышенные содержания радионуклидов в пульпе, явно выраженного перехода радионуклидов из твердой фазы в жидкую не наблюдается. Не установлено также наличия миграции радионуклидов с подземными водами.

Хвостохранилище Биверлодж (Канада) содержало твердые отходы переработки урановых руд. Ежегодно, в течение 11 лет на его территории производилось радиохимическое опробование подземных вод. По пробам отмечены концентрации урана (превышающие допустимые значения) и повышение общей минерализации, последовательно уменьшающиеся со временем [122, 386]. Коэффициент корреляции между ними оказался равным +0,85 (значимым и положительным), т. е. устанавливается наличие тесной прямой связи между содержаниями урана и общей минерализацией подземных вод на участке Биверлодж.

Для радия, содержания которого возрастали со временем, установлена обратная зависимость. Коэффициент корреляции содержания радия с содержаниями урана и общей минерализацией равен 0,79 (значимый и отрицательный)

Близкие значения коэффициента корреляции и характер изменения значений во времени позволяют предположить, что увеличение содержания радия и уменьшение содержаний урана и общей минерализации являются следствием одной и той же причины

Таким образом, на участке Биверлодж происходит переход радионуклидов из твердой фазы в жидкую, но этот процесс является неоднозначным, разнонаправленным во времени для различных радионуклидов. Исходя из имеющейся информации приемлемое объяснение причин разнонаправленности невозможно.

Хвостохранилище Ульбинского гидрометаллургического завода (Восточный Казахстан) содержит отходы производства топливных таблеток для атомных электростанций. По его периметру пробурено пять наблюдательных скважин. По данным гидрогеохимического опробования скважин установлены следующие особенности распределения веществ в подземных водах на участке:

- повышенные концентрации соединений урана и стронция и высокие — натрия, калия, магния, сульфат-иона и хлор-иона в скважинах №№ 26 и 29, расположенных по направлению потока подземных вод в зоне разлома;
- повышенная концентрация урана в скважине № 2; она сравнима с концентрациями по скв. №№ 26 и 29, расположенными в зоне разлома, по которой идет поток подземных вод; в скважине № 2 общая минерализация вод только слабо повышена;
- повышенные концентрации радионуклидов и других химических компонентов не отмечаются в водах скважин №№ 7 и 13 (за пределами зоны разлома и потока подземных вод);
- закономерности в изменении содержаний радионуклидов в подземных водах с течением времени не наблюдаются;
- имеет место значимая положительная связь содержаний радионуклидов с содержаниями других химических компонентов, поступающих в подземные воды

Представленные сведения позволяют предположить однонаправленное поступление радионуклидов и других химических элементов из твердой фазы отходов Ульбинского хвостохранилища в подземные воды.

Необъяснимыми остаются повышенные содержания урана при относительно слабом увеличении общей минерализации вод на границе разлома (потока подземных вод).

Для дамбовых и дренажных (как подземных, так и поверхностных) вод хвостохранилищ общими являются их высокая минерализация и повышенные значения pH (7,5–8,8). Близкими являются и ландшафтно-климатические условия.

Несмотря на сходство в условиях и близкие химические составы вод поведение радионуклидов существенно различается. Это отчетливо проявлено в результатах факторного анализа:

- для хвостохранилища Целинного горно-химического комбината нагрузки первого фактора (имеющего наибольшее весовое значение), связанные с радионуклидами – незначимые;
- для хвостохранилища Ульбинского металлургического завода первый фактор характеризуется наличием значимых положительных нагрузок, связанных с радионуклидами.

Таким образом, поступление радионуклидов в воду, омывающую твердые радиоактивные отходы, зависит от содержания радионуклидов в твердой фазе более сложным образом, чем ожидалось

Приведенные особенности являются только малой частью множества аналогов. Но уже эти особенности указывают на возможность грубых ошибок при прогнозировании перехода химических элементов из твердой фазы в жидкую и последующей миграции без установления и учета действительно определяющей причины.

Ошибки при оценке поведения радионуклидов в местах хранения (захоронения) могут привести к загрязнению окружающей среды превышающему допустимые уровни, к радиационной аварии, которая рассматривается как чрезвычайная ситуация. Вероятность ее должна быть сведена к минимуму

Минимизация невозможна без достоверных представлений о процессах перехода веществ из твердой фазы в жидкую в реальных геологических условиях. Отсутствие таких представлений существенно искажает оценку безопасности хранилищ радиоактивных веществ. Тем самым использование существующих методик прогноза поведения радионуклидов в пунктах захоронения создает предпосылки к нарушениям Принципов безопасности при обращении с радиоактивными отходами (SS-111-F).

3.8 ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ЛАНДШАФТАХ

Развитие космической деятельности человечества сопряжено не только с новыми открытиями, достижениями и прогрессом цивилизации, но и с ее все возрастающим негативным влиянием на ближний космос, атмосферу и поверхность Земли. Нарушение природного состояния ближнего космоса, наличие “космического мусора”, загрязнение синтетическими соединениями территорий, прилегающих к местам расположения ракетных пусковых установок, и земель отведенных под места падений остаточных частей ступеней ракет-носителей – это лишь часть экологических проблем, возникших с появлением и расширением ракетно-космической деятельности

Географическое положение России и расположение стартовых площадок ракет носителей таково, что трассы пусков проходят главным образом, над сушей. Вследствие этого территории площадью сотни тысяч квадратных километров подвержены постоянному загрязнению ракетным топливом, основными путями поступления которого в ландшафты являются аэрогенное рассеивание и разливы при падении отработавших ступеней ракет-носителей на землю. Среди жидких ракетных топлив главными токсикантами являются несимметричный диметилгидразин (НДМГ) и его производные. После отделения первой ступени ракеты-носителя в топливных баках остается около 2 т НДМГ, второй – примерно 500 кг топлива. НДМГ в природе не встречается, он относится к группе канцерогенных и мутагенных агентов первого класса опасности воздействия на человека и в природе не встречается. ПДК НДМГ в воздухе над открытыми участками местности составляет $0,001 \text{ мг/м}^3$, в воде – $0,02 \text{ мг/л}$, временный предельно допустимый уровень (ПДУ) в почве – $0,1 \text{ мг/кг}$ [94].

С 1991 г. географический факультет МГУ проводит исследования влияния НДМГ на экологическое состояние окружающей среды в большинстве районов падений в Центральном Казахстане, на Кольском полуострове, в Архангельской области, Ненецком автономном округе, Томской, Омской, Новосибирской областях, республиках Алтай, Тыва, Хакасия. Саха. Теоретической основой

оценки экологического состояния исследуемых районов является системный анализ миграции НДМГ в элементарных и каскадных ландшафтно-геохимических системах с концентрацией на геохимических барьерах.

Индикация НДМГ и его производных в компонентах окружающей среды осуществляется российскими научными центрами (Институт биофизики, Институт прикладной химии), Сертификационным контрольно-аналитическим центром химического факультета МГУ

Свойства и общие особенности миграции НДМГ. Азотсодержащее ракетное топливо НДМГ является слабым основанием и активным восстановителем, легко окисляется с образованием диметиламина, тетраметилтетразена, формальдегида, нитроздиметиламина, метилендиметилгидразина и других продуктов [265, 280]. Его поведение в ландшафтах определяют высокая испаряемость, окисляемость кислородом воздуха, хорошая растворимость в окислительных нейтральных и щелочных водах высокая сорбционная способность

НДМГ обладает большой устойчивостью в почве и растениях, хорошо мигрирует в профиле почвы [119, 156, 157, 269, 270, 282, 290]. Выявлена отчетливая зависимость поглощения НДМГ почвой от содержания в ней органического вещества и его прочная связь с органоминеральным комплексом почвы [119]. Уменьшение величины сорбции НДМГ при падении катионообменной емкости пород позволило предположить, что НДМГ поглощается почвами по ионообменному механизму: чем выше катионообменная емкость почвы, тем больше степень поглощения НДМГ. Эксперименты показали, что глинистые почвы сорбируют 76–90% НДМГ а песок – лишь 2–46% [283].

Снижение концентрации НДМГ в почве происходит неравномерно: резко уменьшается его содержание в первые пять дней [283], что указывает на активное поглощение его элементами почвы и разложение на продукты окисления, концентрация которых в первые сутки после начала опытов увеличивается в 2 раза

При периодическом поступлении НДМГ на поверхность почвы опасность загрязнения грунтовых вод и растительности зависит от величины его десорбции. Известно, что из глин НДМГ вымывается в количестве около 2,7%, а из песка – около 30%. Такая низкая

степень десорбции, очевидно, связана или с высокой степенью окисления НДМГ при сорбции, или с высокой силой связи НДМГ с почвой

Наряду с поглощением и окислением, НДМГ испаряется с поверхности почвы. При внесении 1000 мг/кг НДМГ с поверхности испаряется 0,3% за сутки что указывает на то что основная часть НДМГ претерпевает изменения уже в почве [119].

Условия для сохранности и миграции НДМГ в природной среде весьма различаются по сезонам года [240]. Наиболее благоприятен для сохранения НДМГ в природной среде зимний период, а для миграции – период весеннего снеготаяния и половодья. НДМГ способен консервироваться в снежном покрове, и во время снеготаяния все накопленное в снежном покрове топливо мигрирует вместе с талыми водами. Менее благоприятен для миграции НДМГ холодный предзимний период, так как в этих условиях ракетное топливо аккумулируется в почвах в пределах мест падений. Наименее благоприятным для миграции и сохранности НДМГ в природной среде является теплый сезон. Высокая температура, дефицит осадков, обилие ультрафиолетовой радиации способствуют быстрому разложению топлива.

Влияние ландшафтно-геохимических условий на поведение НДМГ Эколого-геохимические исследования в Центральном Казахстане позволили представить общую картину загрязнений и схему миграции и концентрации НДМГ в почвах в местах падений первых ступеней ракет-носителей [137, 139, 155]

При ударе о землю ступень ракеты-носителя разрушается и формируется ореол рассеяния механических фрагментов ступени с радиусом 100–120 м. Топливо оставшееся в двигательной установке и трубопроводах ступени, после взрыва и ее разрушения, как правило разливается на месте падения этих частей. Максимальные концентрации НДМГ в почве приурочены к зоне разброса двигательной установки, радиусом 10–15 м. Эпицентр аномалии фиксируется пятном разлива топлива, периферийная зона аномалии формируется, главным образом, за счет аэрогенного рассеивания НДМГ в момент взрыва компонентов топлива. Так как температура при взрыве компонентов топлива весьма высока, а летучесть НДМГ с увеличением температуры резко возрастает, часть топлива рассеивается в атмосфере. Падение остаточных частей ступени

пелей ракет-носителей не всегда сопровождаются взрывом. В таких случаях ещё большая часть топлива не сгорает и проливается на поверхность земли.

При взрыве топлива концентрация НДМГ в почве в эпицентре падения больше ПДУ лишь в несколько раз, а на периферии места падения, как правило, она не превышает допустимой нормы. В случае неэффективного взрыва и проливе топлива, содержание НДМГ в почве эпицентра может превышать ПДУ в 100 и более раз. В данном случае на месте падения формируются сильноконтрастные геохимические аномалии, имеющие локальный характер. Судьба этих аномалий зависит как от ландшафтно-геохимических условий места падения, так и от других факторов: сезона года, уклона местности, механического состава почв и грунтов.

Различные типы почв центральных областей Казахстана обладают неодинаковой способностью к сопротивлению техногенным нагрузкам, отдельные их свойства могут способствовать, другие — препятствовать накоплению компонентов ракетного топлива.

Автономные ландшафты мелкосопочника и пенеппенов со светло-каштановыми, бурыми пустынно-степными, бурыми малоразвитыми почвами на элювии и элюво-делювии коренных пород по щелочно-кислотным и окислительно-восстановительным условиям представляют собой арену, благоприятную для окисления НДМГ и миграции продуктов его окисления с поверхностным и внутрипочвенным стоком. На пенеппенизированных равнинах, сложенных водоупорными глинами и суглинками, с бурыми сильносолонцеватыми почвами, солонцами и солончаками проникновение НДМГ и продуктов его окисления в почвенную толщу затруднено, что создает условия для накопления НДМГ в верхних горизонтах почв и его миграции с поверхностным стоком в долины рек, лога, местные депрессии, которые являются приемниками НДМГ.

В окислительных почвах автономных и трансэлювиальных ландшафтов НДМГ сорбируется гумусовым веществом и пылеватыми частицами поверхностных горизонтов почв и мигрирует в иллювиальные горизонты (рис. 3.20). Низкое содержание гумуса и окислительная среда зональных почв не способствуют длительному сохранению НДМГ.

В подчиненных почвах с переменным окислительно-восстановительным режимом (полугидроморфные и гидроморфные солон-

цы, луговые и обыкновенные солончаки, лугово-болотные и аллювиально-луговые почвы) НДМГ, как правило, сохраняется. Он закрепляется в гумусовом и глеевом горизонтах (рис. 3.21).

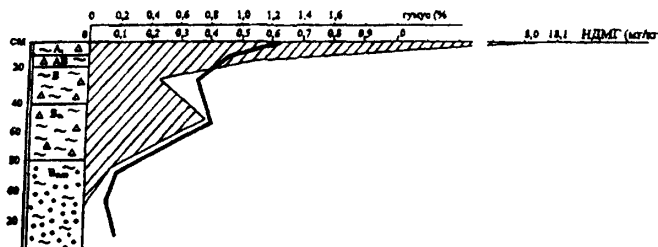


Рис. 3.20 Распределение НДМГ и гумуса в бурой пустынно степной почве (Казахстан)

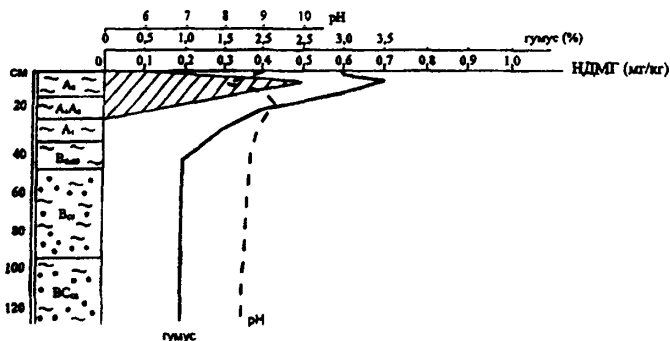


Рис. 3.21. Распределение НДМГ гумуса и pH в луговом солончаке (Казахстан)

Ландшафтно-геохимические условия европейского севера России (климат, рельеф, структура почвенного и растительного покровов), способствуют длительному сохранению НДМГ в компонентах ландшафта районов падений. Низкая температура, наличие мерзлоты господство кислых восстановительных условий, большое количество органического вещества обеспечивают сохранность НДМГ в почвах на десятки лет. Болота и торфяники господствуют

щие в районах падения первых ступеней ракет носителей являются накопителями НДМГ (рис. 3.22).

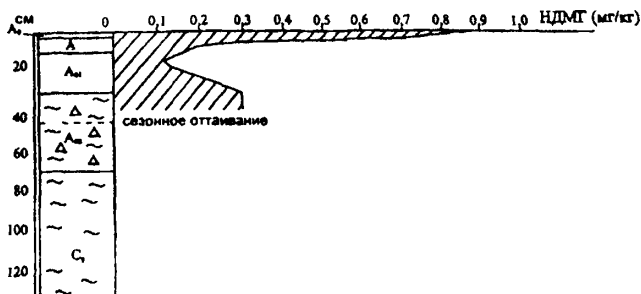


Рис. 3.22. Распределение НДМГ в торфянисто-перегноино-глеевой почве (Архангельская область)

Концентрация НДМГ в почвах на местах падения старше одного года в Архангельской области достигает 850 ПДУ, в Ненецком автономном округе – 160 ПДУ. Обследования в Архангельской области сразу после падения ступени ракеты-носителя показали содержание НДМГ в концентрациях до 26640 мг/кг.

Глубина проникновения загрязнителя на мощных торфяниках в дерново-подзолистых и дерново-подзолистых глеевых почвах с легким механическим составом (супесь, легкий суглинок) достигает 120–150 см. В почвах тяжелого механического состава (глина, тяжелый суглинок) проникновение НДМГ ограничено глубиной 40–50 см.

Эколого-геохимические исследования в районах падений *вторых ступеней* ракет носителей в Северном Казахстане и в Горном Алтае выявили значительно меньший уровень загрязнения этих территорий, так как вторые ступени ракет-носителей отделяются и разрушаются на высоте 20–25 км и основная часть остатков топлива рассеивается и испаряется в атмосфере. На землю попадает лишь часть НДМГ которая сохранилась в двигательной установке и трубопроводах. Концентрации загрязнителя в почве не превышает 0,15–0,20 мг/кг.

В районе падений, расположенном на сопредельных территориях Омской и Новосибирской областей России и Павлодарской

области Казахстана поверхностное загрязнение почв тяготеет к замкнутым озерным котловинам и вершинам грив. На вершинах грив НДМГ накапливается в гумусовых горизонтах луговых осолоделых черноземов. С поверхностными дождевыми, и талыми щелочными водами НДМГ, переходя в подвижную форму, мигрирует в местные депрессии – межгривные понижения – и озерные котловины. Встретив на своем пути резко восстановительную глеевую и сероводородную среду, он накапливается в сорowych солончаках и донных отложениях озер. Содержание НДМГ в донных осадках находится в пределах 0,02–0,12 мг/кг

В Горном Алтае накопление НДМГ происходит на днищах реликтовых долин, котловинообразных понижениях поверхностей выравнивания и криогенно-мерзлотных комплексах межгорных котловин горно-лесного пояса

Устойчивость НДМГ в почвах. НДМГ относится к высоко стабильным соединениям, накапливающимся в объектах окружающей среды. На основе свойств и режимов почв, контролирующих процессы трансформации, накопления и выноса техногенных веществ в почвенной толще [84], разработана схема устойчивости НДМГ в горных почвах Алтая. Эта схема может быть использована для разных природно климатических зон.

По условиям миграции НДМГ горные почвы Алтая объединены в две группы. Первая группа – почвы окислительного ряда вторая – почвы с переменным окислительно-восстановительным режимом. Внутри этих групп почвы отличаются по щелочно кислотным условиям и количеству органического вещества (табл. 3.7). По степени устойчивости НДМГ в почве ландшафты Горного Алтая были подразделены на три основные группы: с высокой средней и слабой устойчивостью (табл. 3.8)

Таблица 3.7

Критерии низкой, средней и высокой устойчивости НДМГ в горных почвах Алтая в различных условиях

Окислительно-восстановительные условия	Окислительные			Окислительно-восстановительные		
	pH	<5	5-10	>10	5-10	>10
Гумус < 6,5%	—	Средняя	Высокая	Высокая	Высокая	Высокая
Гумус > 6,5%	Низкая	Средняя	—	—	—	—

Таблица 3 8

Устойчивость НДМГ в почвах Горного Алтая

Степень устойчивости	Тип горных почв
Высокая	Горно-тундровые, горно-луговые, лугово-болотные, аллювиально-луговые
Средняя	Горно-лесные дерново-глубокоподзолистые, горно-лесные серые, горно-лесные бурые, горно-лесные бурые оподзоленные, горно-лесные черноземовидные, горно-степные каштановидные, горные черноземы выщелоченные, горные черноземы оподзоленные, горные черноземы обыкновенные
Низкая	Горные черноземы южные, горные каштановые горные бурые

К группе *высокой степени устойчивости* НДМГ в первую очередь были отнесены *ландшафты нивально-гляциальной зоны* с ледниками, фирновыми полями, вечными снегами. Низкая температура благоприятна для длительной консервации и сохранности НДМГ, поступающего аэрогенным путем, в снеге. Сильные ветры способствуют расширению ореолов загрязнения НДМГ за счет переноса законсервированного загрязнителя со снежными массами.

Природные условия *горно-тундровой и горно-луговой зон* высокогорий также благоприятны для высокой устойчивости НДМГ в почвах. Низкая температура почво-грунтов, наличие мерзлоты, слабая аэрация, оглеение, кислая реакция среды, высокая емкость поглощения горно-тундровых гидроморфных, горно-луговых оглеенных и болотных почв позволяют отнести их к группе почв, обладающих *высокой степенью устойчивости* НДМГ и низкой интенсивностью его миграции. К этой же группе могут быть отнесены гидроморфные и полугидроморфные почвы, распространенные в долинах крупных рек. Меньшая степень устойчивости характерна для почв, распространенных на хорошо дренированных участках и обладающих высокой воздухоемкостью.

Учитывая, что разложение органического материала в горных условиях Алтая может продолжаться 20–30 лет, а в верховых сфагновых торфяниках и более 100 лет, можно ожидать сохранение НДМГ, попавшего в почвы с высокой степенью устойчивости, на протяжении многих десятков лет.

Почвы горно-лесной зоны отнесены нами к группе *средней устойчивости* данного загрязнителя. Серые лесные, темно-серые лесные, горно-лесные дерново-глубокоподзолистые, бурые лесные почвы горно-лесной зоны характеризуются высокой гумусированностью и кислой (слабокислой) реакцией среды в поверхностных горизонтах, неблагоприятной для миграции НДМГ. Кроме того, почвы горно-лесной зоны имеют хорошо выраженный профиль с элювиально-иллювиальной дифференциацией, что позволяет предположить осаждение НДМГ, мигрирующего вместе с гумусовым веществом, в оглиненном горизонте В. Накопление НДМГ также может происходить в оглеенных горизонтах горно-лесных серых и горно-лесных дерново-глубокоподзолистых почв.

От почв с высокой степенью устойчивости данные почвы отличаются интенсивный промывной режим, способствующий окислению и выносу загрязнителя.

Высокая гумусированность, во многом определяющая степень устойчивости НДМГ в почвах, характерна и для горно-лесных черноземовидных почв, выщелоченных, оподзоленных и обыкновенных черноземов горных и предгорных *лесо-лугово-степных ландшафтов* межгорных долин низкогорий и высоких предгорий. Накопление НДМГ может происходить в гумусовых и иллювиальных горизонтах почв. Эту группу почв можно также отнести к почвам со средней степенью устойчивости НДМГ, но сдвиг pH в щелочное “плечо” позволяет НДМГ быть более подвижным по сравнению с почвами горно-лесной зоны.

Низкая устойчивость НДМГ и его высокая подвижность свойственна горным и предгорным *степям, сухо-степным и пустынно-степным ландшафтам*. В центральной части Алтая южные черноземы и каштановые почвы занимают склоны южной экспозиции, речные террасы и межгорные котловины. В засушливых котловинах на высоте 1400–2000 м распространены полупустынные ландшафты на каштановых и бурых почвах

Эти почвы по окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям представляют собой арену окисления и миграции НДМГ с поверхностным и внутрипочвенным стоком. Слабое накопление НДМГ может происходить лишь в гумусовых горизонтах почв.

Типы геохимических барьеров. НДМГ легко мигрирует в окислительных щелочных условиях, слабее – в восстановительных кислых и слабокислых. При определенных сочетаниях pH - Eh создаются условия для накопления НДМГ на геохимических барьерах.

Полевое изучение морфологии загрязненных почв разного типа показало, что при проливе топлива в верхних горизонтах происходит в основном фронтальное просачивание НДМГ, который насыщает массу этих горизонтов, не создавая существенных различий между отдельными типами почв. Одновременно происходит сорбция НДМГ гумусовым веществом и пылеватой фракцией почв его окисление и испарение.

В случае аварийных проливов больших объемов топлива основным механизмом проникновения НДМГ в более глубокие горизонты является гравитационное стекание по ослабленным зонам – каналам миграции, что сопровождается насыщением НДМГ магистральных трещин и диффузией в межтрещинную массу. В песчаных почвах создается сплошной фронт продвижения НДМГ. В тяжелых суглинках НДМГ проникает по трещинам, вдоль корневых систем растений, сорбируется в отдельных горизонтах, определяя мозаичную, пятнистую картину загрязнения почвенного профиля.

С течением времени характер распределения НДМГ в почвенном профиле зависит от морфологических и генетических особенностей почвенного профиля, содержания органических веществ, водно-термического режима. Исходя из физико-химических свойств НДМГ накопление загрязнителя возможно на восстановительном кислом и сорбционном (сорбционно-биогеохимическом) геохимических барьерах.

Восстановительные барьеры формируются как в восстановительных, так и в окислительных условиях. Они типичны для краевых зон болот, где кислородные кислые и слабокислые поверхностные и грунтовые воды встречаются с глеевой средой болотных почв, тундровых гидроморфных и оглеенных дерново-подзолистых почв (север европейской части России и Сибирь), полугидроморф

ных и гидроморфных солонцов, луговых и обыкновенных солончаков, лугово-болотных и аллювиально-луговых почв (Центральный Казахстан). Концентрации НДМГ на восстановительном геохимическом барьере достигают 0,5 мг/кг.

Кислые барьеры возникают при смене щелочных условий на слабокислые и кислые. При подкислении среды происходит уменьшение интенсивности миграции НДМГ, подвижного в щелочных условиях. Ярким примером накопления НДМГ на кислом геохимическом барьере являются болотные верховые торфяные почвы (север европейской части России, Западная Сибирь). Максимальное накопление НДМГ (до 1,0 мг/кг) наблюдается в горизонтах почв на глубине ниже 30–50 см, где господствует сильноокислая (рН от 4,0 до 5,5) глеевая среда. В Казахстане накопление НДМГ до 0,6 мг/кг происходит в слабокислых подчиненных ландшафтах степей – в луговых и лугово-болотных долинах мелкосопочника колючих и болотных западинах.

Сорбционные барьеры ограничивают миграцию НДМГ в поверхностно-аккумулятивных и иллювиальных горизонтах почв. Интенсивное накопление НДМГ происходит на сорбционно-биогеохимическом барьере гумусовых горизонтов всех типов почв (до 18 мг/кг в бурых пустынно-степных почвах). Накопление ила и увеличение емкости поглощения иллювиальных горизонтов приводит также к концентрации НДМГ до 0,5 мг/кг на сорбционном барьере в горизонте В в почвах с выраженной элювиально-иллювиальной дифференциацией.

В природных ландшафтах происходит обычно совмещение нескольких геохимических барьеров. Наиболее контрастные геохимические аномалии НДМГ формируются на совмещенных кислых и восстановительных барьерах. Ввиду того, что НДМГ является синтетическим соединением, его присутствие на геохимических барьерах всегда указывает на наличие техногенного загрязнения.

Биогеохимические особенности накопления НДМГ. Являясь азотным соединением, НДМГ активно поглощается растениями. Исследования установили биогеохимическую специализацию растений в накоплении НДМГ: он интенсивно поглощается растениями из семейств маревых и сложноцветных. В Центральном Казахстане встречаемость НДМГ в злаках составила 35% проб данного семейства, в маревых – 50% в сложноцветных – 42%.

В отличие от почв Центрального Казахстана, загрязненных преимущественно в местах падений остаточных частей ракет-носителей, растительность загрязнена на более значительной площади. Формирование обширных очагов загрязнений растительного покрова полигонов связано с попаданием его в почву и с атмотехногенными процессами.

В растительном покрове районов европейского севера России НДМГ встречается в 3 раза реже, чем в Казахстане (рис. 3.23). Это можно объяснить присутствием НДМГ в почвах в слабо доступных формах и слабым корневым давлением северных растений. В целом, концентрация НДМГ в растениях редко превышает 0,6 мг/кг (на севере чаще обнаруживаются концентрации 0,3–0,4 мг/кг, на юге она составляет 0,2–0,3 мг/кг, за исключением мест пролива топлива (рис. 3.24). Максимальная концентрация НДМГ в растениях в местах падений в Казахстане в 4–8 раз выше концентрации в растениях северных полигонов.



Рис. 3.23. Встречаемость НДМГ в почвах и растениях районов падений первых ступеней ракет-носителей

В районах падений вторых ступеней в растениях НДМГ присутствует чаще, чем в первых в 1,3–3 раза, при этом максимальная концентрация в районах падений вторых ступеней в 80–224 раза меньше по сравнению с районами падений первых ступеней.

Наиболее часто встречающимися концентрациями НДМГ в растениях районов падений и первой, и второй ступеней являются 0,2–0,3 мг/кг, что позволяет именно этот предел считать средним уровнем загрязнения растительного покрова районов падений остаточных частей ступеней ракет-носителей

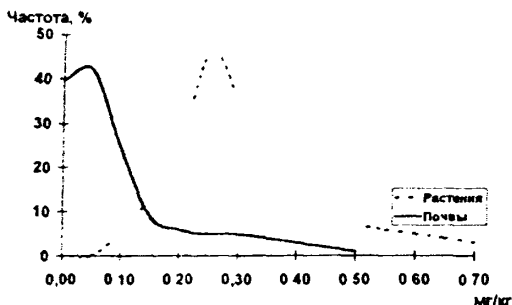


Рис. 3.24. Распределение концентрации НДМГ в почвах и растениях районов падений первых ступеней ракет-носителей (Центральный Казахстан)

Таким образом, проведенными в различных природно-климатических условиях исследованиями установлено, что НДМГ может накапливаться на различных типах геохимических барьеров. Миграция НДМГ в ландшафтах определяется окислительно-восстановительными и щелочно-кислотными условиями содержанием гумуса и механическим составом почв.

3 9 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ПОЧВАХ ГОРОДСКИХ ЭКОСИСТЕМ (НА ПРИМЕРЕ МОСКВЫ)

Особое значение А. И. Перельман придавал изучению геохимии культурных и, в частности, городских ландшафтов, и уже с 60-х годов прошлого столетия призывал к необходимости их исследования [215]. Однако, несмотря на имеющиеся достижения в области геохимии городских экосистем за последнее время, наименее изученными остаются геохимические барьеры (ГХБ).

Представления о ГХБ, предложенные А. И. Перельманом в 1961 г. [215], как об участках биосферы, где на коротком расстоянии резко уменьшается интенсивность миграции элементов и, как следствие, происходит их концентрация, для городских экосистем получили развитие лишь в ряде немногочисленных публикаций [136, 197]

В процессе урбанизации и образования техногенных аномалии ряда токсичных веществ в городских ландшафтах, важная роль принадлежит трансформированным почвенно-геохимическим условиям и свойствам городских почв, которые являются основной депонирующей средой с хорошо выраженными барьерными функциями. Учитывая это обстоятельство, цель данного исследования – выявление в почвах Москвы наиболее выраженных и широко распространенных ГХБ в качестве универсальных природных механизмов локализации зон загрязнения ряда токсичных тяжелых металлов (ТМ).

Москва в качестве объекта исследования была выбрана не случайно, так как среди крупных промышленных центров России она является наиболее загрязненным и неблагополучным в экологическом отношении мегаполисом с высоким уровнем загрязнения ТМ практически всех природных сред. К числу важнейших изменений ее природной среды относится ухудшение качества атмосферного воздуха, что связано в первую очередь с резким увеличением автопарка столицы и ростом интенсивности транспортных потоков [26]. По некоторым оценкам [267], в настоящее время доля автомобильного транспорта в загрязнении атмосферы Москвы достигла 90,4%. В целом экологическое положение в городе оценивается как критическое, а обстановка на крупных автомагистралях приближается к катастрофической. Согласно прогнозам [207], качество окружающей среды в городе быстро ухудшается, риск проживания людей в результате развития урбанизации и роста техногенного воздействия на городскую среду повышается.

Изучение ГХБ в почвах Москвы осуществлялось при проведении эколого-геохимических оценок состояния загрязнения городских ландшафтов с целью выявления наиболее экологически опасных районов и зон экологического риска. Ниже приводятся результаты многолетних почвенно-геохимических исследований на территории наиболее загрязненной восточной части Москвы (Перовский район, Восточный административный округ), где около 50% городских почв имеют высокий уровень загрязнения ТМ [201].

В объектах исследования (почвах, грунтах, растениях) определялись валовые и кислоторастворимые формы (вытяжка 1 Н HCl) ряда ТМ методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе Хитачи 180-70" в лаборатории географического факультета

та МГУ. В качестве эталонов сравнения использованы фоновые (зональные) почвы с территории Мещерской задровой низменности.

В природном отношении данная территория относится к южно-таежным ландшафтам Подмосковной Мещеры с кислым классом водной миграции. Она представляет собой плоскую задровую равнину со средними абсолютными отметками высот около 150 м сложенную водно-ледниковыми отложениями. Природные (зональные) дерново-подзолистые, дерновые и болотные почвы в пределах города сохранились лишь на отдельных участках парков и лесопарков. На большей части территории почвенный покров представлен антропогенными преобразованными почвами. По классификации городских почв [201], они относятся к урбаноземам индустриземам, культуроземам и урбоподзолистым почвам легкосуглинистого состава на флювиогляциальных песках и супесях а на отдельных участках – на мощных культурных отложениях.

Источниками загрязнения почв ТМ в районе являются свыше 60 промышленных предприятий, а также 8 крупных автомагистралей и ТЭЦ. Располагаясь в восточной части Москвы, городские экосистемы испытывают дополнительный привнос загрязняющих веществ из других районов города с преобладающими западными ветрами

В результате проведенных исследований установлено, что наиболее глубокие изменения в городских ландшафтах претерпели почвы [201]. Под воздействием урбанизации и техногенной нагрузки они существенно изменили физические и физико-химические свойства по сравнению с природными аналогами. В профиле почв трансформировались щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия (в сторону подщелачивания и развития глеевого процесса), увеличилось содержание органического углерода и тонкодисперсных частиц, выросла емкость поглощения, изменился состав обменных катионов, в ряде случаев появилась засоленность и солонцеватость. Это в свою очередь отразилось на особенностях поведения и распределения ряда ТМ в новообразованных почвенно-геохимических обстановках городских экосистем (рис. 3.25)

За 10 лет, с 1989 г. изменился состав приоритетных токсикантов в городских почвах и выросла интенсивность загрязнения почв рядом ТМ. Так, по данным 1989 г., среди токсикантов в почвах города лидировали 5 элементов: Yb>Ag>Pb>Sn>Zn. Их кларки концент

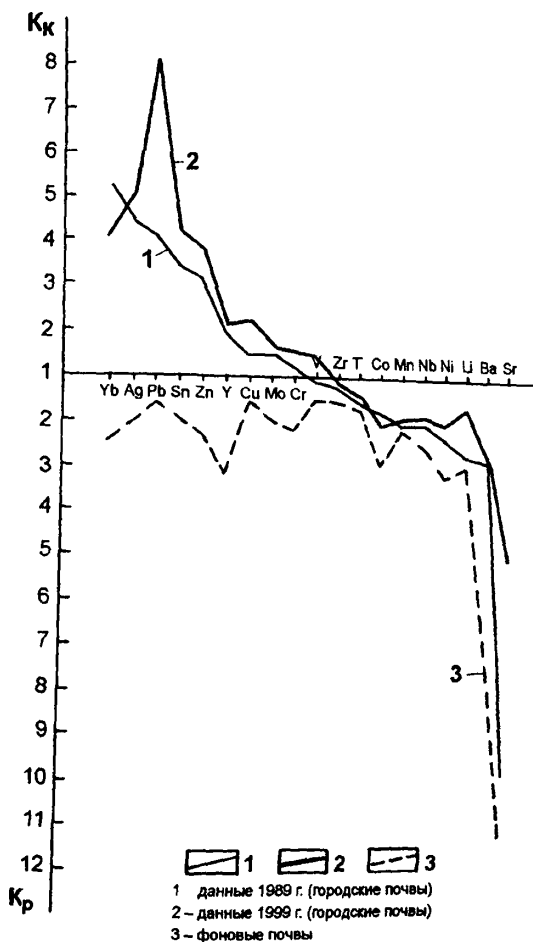


Рис. 3.25. Геохимические спектры валовых содержаний ряда микроэлементов в почвах Перовского района Москвы и фоновых ландшафтов Мещерской равнины

рации (K_k) в почвах изменялись в пределах 5,3–3,2. Наибольшее рассеяние имели Ba и Sr, кларки их рассеяния (K_p) составляли 3,2–10.

Результаты опробования почв 1999 г. показывают, что лидером среди загрязнителей городских почв стал Pb, второе место осталось за Ag. В настоящее время приоритетные токсиканты, несколько трансформируясь в составе, образуют ряд: $Pb > Ag > Sn > Yb > Zn$. Значения их K_k увеличились и изменяются в пределах 8,1–3,7. За последнее десятилетие интенсивность загрязнения этими элементами (за исключением Yb) выросла на 10–30%, а больше всего по Pb – в 2 раза. Общий же тренд распределения ТМ в почвах со временем практически не изменился. Наиболее низкое содержание ТМ имеют поверхностные горизонты фоновых почв, что объясняется литолого-геохимической обстановкой и региональной структурой миграции элементов в ландшафтах Мещеры.

В экологическом отношении, наряду с валовым содержанием ТМ, большой интерес представляют данные о количестве подвижных соединений ТМ в почвах. Установлено, что в городских почвах содержится большое количество кислоторастворимых форм ТМ (табл. 3.9). Отрицательные техногенные аномалии в почвах имеет только подвижный Мп. Остальные ТМ образуют в почвах положительные техногенные аномалии различной контрастности. Коэффициенты накопления K_c кислоторастворимых форм этих элементов образуют убывающий ряд:

$$\frac{Zn}{8,8} > \frac{Cu}{8,5} > \frac{Pb}{7,7} > \frac{Cd}{7,6} > \frac{Cr}{6,9} > \frac{Ni}{2,4} > \frac{Cs}{2,3} > \frac{Co}{1,3}.$$

Уменьшение миграции и, как следствие, концентрация этих элементов в почвах происходит на природно-техногенных и техногенных ГХБ, в условиях резкого изменения параметров среды в новообразованных почвенно-геохимических обстановках. Как правило, интенсивность накопления элементов увеличивается с ростом контрастности геохимических условий миграции. Оценка показателей контрастности и емкости ГХБ в почвах города проводилась согласно представлениям уже сложившимся в геохимии ландшафтов [74, 76, 85, 136].

В городских почвах формируются весьма разнообразные ГХБ как по форме так и по характеру проявления почвенно-геохими

ческих процессов. Вне зависимости от физико-химической природы, они делятся на радиальные и латеральные а по формс – на площадные и линейные

Таблица 3.9

Среднее содержание (в числителе) и пределы колебаний (в знаменателе) кислоторастворимых форм (вытяжка 1Н HCl) в поверхностных горизонтах почв Перовского и Ленинского районов Москвы и фоновых дерново-подзолистых почвах Мещеры, мг/кг

Объект исследования	Перовский район	Ленинский район, Ботсад МГУ	Мещерская равнина (фон)	K _c *
Число проб	98	28	61	
Mn	$\frac{390}{83-906}$	$\frac{586}{85-920}$	$\frac{598}{64-860}$	0 6
Zn	$\frac{97}{23-398}$	$\frac{80}{7-210}$	$\frac{11}{3-42}$	8 8
Cu	$\frac{34}{5-159}$	$\frac{66}{7-147}$	$\frac{4}{1-20}$	8 5
Co	$\frac{2,4}{1,3-5,4}$	$\frac{3,0}{0,9-4,8}$	$\frac{1,8}{0,5-5,1}$	1 3
Pb	$\frac{30,7}{6,0-146,9}$	$\frac{42,5}{2,9-126,0}$	$\frac{4,0}{1,6-20,4}$	7 7
Cr	$\frac{14,6}{2,0-109,5}$	$\frac{4,4}{1,6-9,0}$	$\frac{2,1}{0,4-10,6}$	6 9
Ni	$\frac{10,2}{4,1-42,4}$	$\frac{10,4}{4,6-16,8}$	$\frac{4,2}{1,1-21,2}$	2 4
Cd	$\frac{0,38}{0,005-4,59}$	$\frac{0,36}{0,005-2,54}$	$\frac{0,05}{0,005-1,04}$	7 6
Cs	$\frac{4,7}{0,9-10,9}$	$\frac{6,3}{2,6-10,0}$	$\frac{2,0}{0,6-5,1}$	2 3

*K_c – коэффициент накопления ТМ в почвах Перовского района по сравнению с фоном

Линейные ГХБ формируются на границах различных функциональных зон и элементарных ландшафтов, где в результате смены контрастных обстановок происходит снижение миграции ряда ТМ

и их накопление в почвах. Так, при подкислении среды (вблизи сульфатных источников выбросов или свалок) на кислом ГХБ в поверхностных горизонтах почв задерживается большая группа аниогенных элементов, подвижных в щелочной обстановке – Cr Y Yb Sc, V, Se, Mo с коэффициентом контрастности от 3,8 до 6,5.

Наибольшее распространение среди линейных ГХБ в почвах Москвы имеет щелочной барьер. Его образование в поверхностных горизонтах почв связано с изменением кислотно-щелочного баланса среды: слабокислого и кислого на нейтральный и щелочной pH. На отдельных участках щелочной ГХБ может иметь значительную пространственную протяженность и выглядеть как обширная площадная барьерная зона.

На щелочном ГХБ накапливаются преимущественно катиогенные элементы, среди которых лидируют: Pb, Ag, Sn, Cu и Zn. Особенности проявления этого ГХБ в городских почвах Москвы, на примере лидера приоритетных токсикантов – Pb, показана на рис. 3.26.

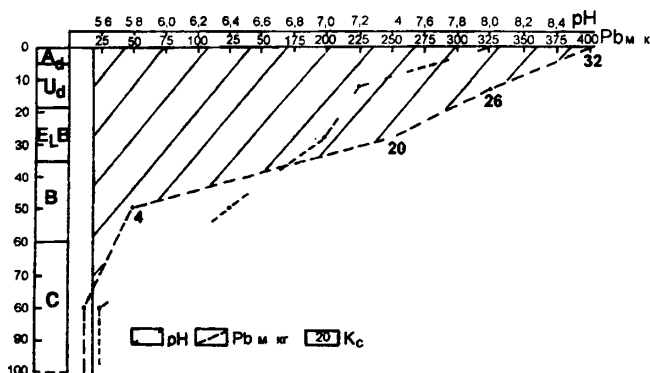


Рис. 3.26. Накопление свинца на щелочном барьере в профиле дерново-урбопodzольистой легкосуглинистой почвы на водноледниковых отложениях

Щелочной геохимический барьер имеет достаточно высокую контрастность (величина K_c , по отношению к содержанию Pb в породах, достигает значений 20–32 в верхних горизонтах почв) и вме-

сте с тем небольшую емкость, поэтому со временем он подвергается разрушению в условиях кислого выщелачивания гумидных ландшафтов.

Примером типичного площадного радиального барьера в почвах является адсорбционный ГХБ, развитый в верхних, преимущественно органических горизонтах почв и грунтах имеющих высокую емкость поглощения (рис. 3.27)

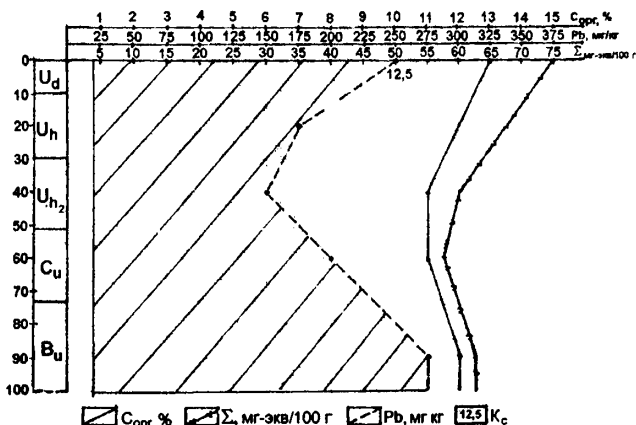


Рис. 3.27. Накопление свинца на адсорбированном барьере в высокогумусном урбаноземе с серией горизонтов U среднесуглинистом на культурных отложениях

Этот барьер обязан широкому распространению в городе культурных отложений, насыпных, намывных и переотложенных пылевых рыхлых толщ, возникших на поверхности почв в результате техногенного аэрального напыления и антропогенного литогенеза. Величина емкости поглощения в таких почвах и грунтах колеблется в пределах 55–75 мг-экв/100 г, а содержание органического углерода достигает 11–13%. На адсорбционном барьере, имеющим как правило, высокую емкость и контрастность, накапливаются различные ТМ и в том числе такие токсичные элементы как Pb, As, Hg и Cd. Коэффициент накопления Pb (по сравнению с фоном) в верхнем горизонте почв составляет 12,5

На участках развития растительного покрова и функционирования биологического круговорота в системе почва – растение в качестве площадного биогеохимического барьера в почвах выступают органические (дерновые и гумусовые) горизонты почв. Наличие в этих горизонтах большого количества подвижных соединений ряда токсичных ТМ способствует их вовлечению в биологический круговорот и закреплению на биогеохимическом барьере в профиле почв. Этот барьер имеет высокую контрастность (K_c от 7,8 до 4,3), но небольшую емкость, на нем накапливаются следующие элементы: Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, Cs, Co и ряд других. Отсутствие аккумуляции Mn на биогеохимическом барьере в профиле почв свидетельствует о высоком уровне загрязнения биоты городской экосистемы и, как следствие, незначительном участии этого биогенного элемента в круговороте веществ. Повсеместно в городской экосистеме Mn характеризуется отрицательными биогеохимическими аномалиями.

Латеральные барьеры, формирующиеся в почвах каскадных систем на границе контрастных геохимических обстановок, широко представлены восстановительными глеевыми ГХБ. Роль этих барьеров резко возросла за последнее время в почвах Москвы и ряда других городов (в частности, Ярославля) в связи с развитием процесса антропогенного гидроморфизма в их профиле. Явление подтопления почв, отмечаемое многими авторами [96, 207], происходит в результате устойчивого повышения уровня грунтовых вод в городских условиях. Подтопленными считаются территории, на которых уровень грунтовых вод залегает не глубже 3 м [207] и часто стоит на глубине 1–2 м, достигая глубины расположения большинства подземных коммуникаций. Причиной подтопления является усиление фильтрации вод в поверхностные горизонты почв и грунтов из-за утечек водонесущих коммуникаций. В настоящее время в подтопленном состоянии находится около 40% территории Москвы и почти 80% – территории Восточного округа [207].

В слабокислых и нейтральных глеевых городских почвах, на пример, антропогенных дерново-глеевых среднесуглинистых, на восстановительном глеевом барьере в практически неподвижные формы переходят кроме Pb и Cd, также Cu, Zn, Co, Mo, V, As и реже – Se. Профиль таких почв насыщается водой, грунтовые воды залегают на глубине 0,5–0,8 м, величина Eh понижается до 0,4 В

и ниже. Минеральный глеевый горизонт почв, для которого характерны восстановительные условия, отличается всеми признаками гидроморфизма и имеет серовато-сизую окраску профиля с охристыми пятнами оглеения. Можно предположить, что со временем этот ГХБ в почвах будет усиливаться, так как дальнейшее развитие города (предусмотренное Проектом Генерального плана на период до 2010 г.), вызовет еще большую активизацию процесса подтопления в городской среде [204].

Таким образом, различные ГХБ в почвах города выполняют важные экологические функции: регулируют вещественный состав техногенных миграционных потоков, способствуют концентрации токсичных элементов на локальных участках, переводя их в малоподвижные формы и тем самым удерживая от проникновения в другие природные среды и оказывая некоторое оздоравливающее влияние на городские ландшафты.

Ухудшение экологических условий среды обитания в Москве самым непосредственным образом отражается на состоянии здоровья горожан и продолжительности их жизни. По данным [267], с 1991 г. население столицы непрерывно сокращается, естественная убыль происходит на фоне резкого падения рождаемости. Смертность горожан (от всех причин) в 1999 г. увеличилась по сравнению с 1990 г. на 18%. Средняя смертность, в России равная 14,3, в Москве составляет 15,1 на 1000 жителей. Эти цифры свидетельствуют о большом влиянии на здоровье москвичей, наряду с социально-экономическими причинами, резко неблагоприятной экологической обстановки, сложившейся в городе.

Известно, что одним из заболеваний экологического происхождения является рак. В этой связи определенный интерес представляет динамика онкологической смертности москвичей по отдельным округам за 5 лет, по данным Мосгорстата (рис. 3.25). Интервал максимальной онкосмертности жителей Москвы составляет 236–267 на 100 тыс. населения [204].

Самые высокие показатели онкосмертности в разные годы имеет исследуемый нами Восточный округ столицы (рис. 3.28). В нем онкозаболеваемость за 5 лет изменяется от 285 до 298 на 100 тыс. жителей, намного превосходя верхний интервал максимальной онкосмертности в городе (равный 267 на 100 тыс. жителей). На втором месте по уровню смертности от рака различных локализации

стоит Центральный округ. Превышение границы верхнего интервала максимальной онкосмертности в округе отмечалось лишь в 1992–93 гг., со временем происходит некоторое понижение этих показателей, однако оно незначительно и наблюдается в пределах границ максимальных величин.

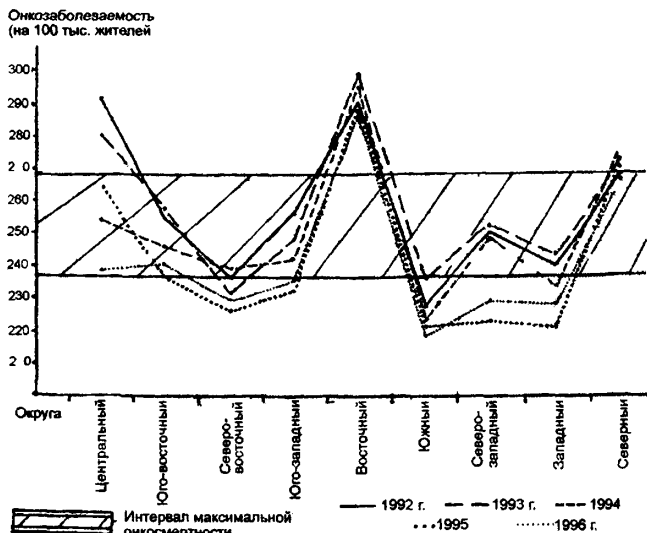


Рис. 3.28. Динамика онкологической смертности москвичей по округам (за 1992–1996 гг.)

Третье место по уровню онкосмертности жителей Москвы занимает Северный округ. Его показатели за ряд лет находятся на верхнем пределе интервала онкосмертности или несколько превышают этот интервал. Самые низкие показатели онкосмертности имеют Южный, Северо-восточный и Западный округа столицы. За последние годы здесь отмечается тренд небольшого уменьшения показателя смертности горожан от онкологических заболеваний. Эта положительная динамика особенно видна в Западном, Северо-западном и Центральном округах. Однако в целом данные по

казатели смертности в столице очень высоки, что говорит о необходимости принятия срочных мер по оптимизации качества жизни в городе.

Ландшафтно-геохимический подход в изучении городских ландшафтов позволяет выявить их аккумуляционный потенциал, дает представление об изменениях миграционной структуры, интенсивности, контрастности и емкости ГХБ. Все это создает предпосылки для разработки научных основ по созданию искусственных барьеров с целью локализации загрязнения и оздоровления среды

4 ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

4.1 МИГРАЦИОННЫЕ ФОРМЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДИКА ИХ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Идея о межкомпонентном циклическом массообмене химических элементов как о главном факторе поддержания стационарного состояния пространственно-структурных образований биосферы (природно-территориальных комплексов разного ранга) в настоящее время не вызывает сомнений. Менее определенны представления о самих миграционных циклах.

В силу того, что пространственно-структурные образования биосферы представляют собой по терминологии И. Пригожина [256] открытые неравновесные системы, главной особенностью миграционных циклов является их незамкнутость, допускающая свободный выход части мигрирующих масс из массопотока, с аккумуляцией их в депонирующих средах и мобилизацию из депонирующих сред дополнительных масс с включением их в миграцию. Очевидно, что моделью межкомпонентного циклического массообмена не может служить структура замкнутого термодинамического цикла, как это предлагают некоторые авторы [93, 258]. Незамкнутость циклов межкомпонентного массообмена обуславливает такие важные свойства пространственно-структурных образований биосфе

ры и всей биосферы в целом как их динамическую устойчивость и способность к самовосстановлению, с одной стороны, а с другой, – постепенное развитие этих систем в направлении их усложнения, противодействующего росту энтропии.

Миграционные циклы разных групп химических элементов существенно различаются по типу преобладающей миграции и по величине масс, участвующих в том или ином массопотоке. В частности, миграционные циклы тяжелых металлов обладают специфическими чертами, выяснение которых представляет несомненный теоретический интерес и имеет большое практическое значение.

Положения о факторах, определяющих количество мигрирующих масс тяжелых металлов (ТМ), разработаны еще недостаточно, хотя имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в процессе регулирования мигрирующих масс металлов весьма важную роль играет соотношение их различных миграционных форм [101]. Следовательно, изучение реально существующих (а не теоретически предполагаемых) миграционных форм ТМ имеет приоритетное значение для изучения миграционных циклов этих металлов в биосфере и познания закономерностей кинетики отдельных массопотоков

В сложной структуре биосферных миграционных циклов химических элементов особое место занимает почва. Именно в ней образуются формы металлов, которые затем вовлекаются в разные типы миграции и массопотоки. Разнообразие форм ТМ обусловлено тем, что все образующиеся в почве миграционные формы металлов являются непосредственно или опосредованно биогенными.

Один из наиболее мощных массопотоков химических элементов обусловлен водным стоком с поверхности суши в систему Мирового океана. Вовлечение крупных масс ТМ в водную миграцию имеет весьма важное значение для поддержания стационарного состояния (“природного равновесия”) дренируемых территориальных экосистем. Если бы указанные массы не удалялись за пределы суши, то в течение непродолжительного времени геосистемы суши оказались бы перегруженными металлами, что имело бы пагубные последствия для живых организмов, адаптированных к определенным уровням содержания металлов в почвах

Массы ТМ, мигрирующие с водным стоком, образуются различными миграционными формами. Среди них в первом приближении можно выделить две группы: формы находящиеся в истин-

но растворимом состоянии, и формы, содержащиеся в твердой фазе дисперсных систем природных вод. Очевидно, что закономерности миграции этих двух форм в значительной мере определяются различными факторами.

Ещё Ф. Кларком было показано, что масса твердых веществ в годовом стоке рек мира в несколько раз превышает массу растворенных веществ. Основываясь на этом, некоторые исследователи даже считали, что преобладание миграционных форм, связанных с твердым веществом, справедливо для всех химических элементов. В действительности соотношение масс миграционных форм для разных химических элементов изменяется в широком диапазоне. Существует группа химических элементов, преобладающая масса которых мигрирует в растворенном состоянии. К этой группе относятся как макрокомпоненты солевого состава природных вод (Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+), так и микрокомпоненты (Br, J, Sr). В годовых массопотоках элементов второй группы растворенные соединения составляют 10–40% общей величины мигрирующих масс каждого элемента. Представителями макрокомпонентов этой группы могут служить Mg^{2+} и K^+ , а микрокомпонентов – В и As. Элементы третьей группы мигрируют в основном в составе взвесей природных вод. Например, массы алюминия и скандия, мигрирующие в растворенном состоянии, составляют менее 1%, кремния, никеля и кобальта – менее 10%, массы цинка и меди – около 15% общей массы каждого элемента, выносимой с водным стоком. Несмотря на незначительное процентное содержание, абсолютное количество форм ТМ, мигрирующих в растворенном состоянии, настолько велико, что оценивается сотнями и десятками тысяч тонн каждого металла ежегодно.

Миграция растворенного химического соединения возможна лишь в физико-химических условиях, в которых растворенное состояние данного соединения устойчиво. Поля устойчивости в растворе разных соединений (форм) одного и того же химического элемента неидентичны. Следовательно, для понимания закономерностей миграции водорастворимых форм ТМ необходимо установить эти формы.

Исторически сложилось так, что при изучении водной миграции химических элементов преимущественное внимание было уделено их способности образовывать водорастворимые соединения, причем предполагалось, что водная миграция элементов происхо-

дит в форме простых ионов. На этом представлении основана разработанная Б. Б. Полюновым [253] и затем углубленная А. И. Перельманом [220] оценка миграционной способности химических элементов. Такой подход, безусловно оправданный при изучении макрокомпонентов солевого состава природных вод, требует коррекции при изучении микрокомпонентов, относящихся к третьей и второй выше охарактеризованных групп химических элементов в первую очередь – рассеянных ТМ.

Истинно растворимые формы металлов представлены не только простыми ионами. В гумидных ландшафтно-геохимических условиях значительная часть мигрирующих в природных водах масс металлов находится в виде металлоорганических комплексов. В аридных условиях содержание растворимого органического вещества сильно уменьшается, но возрастает значение неорганических комплексных соединений с различной электростатической и электролитической характеристикой (положительно и отрицательно заряженных, а также электронейтральных). Согласно данным Р. А. Кулматова [170], в миграции ТМ в поверхностных водах Средней Азии главную роль играют неорганические соединения OH^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Так, например, растворимые формы цинка могут быть представлены $[\text{ZnOH}]^+$; $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$; $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$; $[\text{ZnCl}_3]^-$; $[\text{Zn}(\text{SO}_4)]$; $[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и др. По этой причине в реках Амударье и Сырдарье катионные формы цинка составляют всего 40–45, а нейтральные и анионные – около 50%.

Приведенные данные свидетельствуют о необходимости разработки методики изучения миграционных форм ТМ, учитывающей разнообразие этих форм. Указанная методика должна обеспечить решение следующих задач:

- отделение водорастворимых форм металлов от коллоидных и высокодисперсных носителей металлов;
- разделение разнозаряженных водорастворимых форм и определение их соотношения;
- оценку участия водорастворимых гумусовых кислот в переносе ТМ и определение роли гумусовых кислот с различной молекулярно-массовой характеристикой.

Вариант такой методики был разработан под руководством автора настоящей статьи коллективом лаборатории геохимии ландшафта географического факультета МПГУ [104].

Исходя из того, что образование водно-миграционных форм IМ происходит в почве, экспериментальная мобилизация миграционных форм производилась в условиях, приближенных к природным. Образцы почв с ненарушенной структурой помещались в стеклянные сосуды (кристаллизаторы) и осторожно заливались бидистиллированной водой в соотношении почва – бидистиллят = 1:10 (для торфяных горизонтов 1:25). Сосуды находились в покое, водный настой не перемешивался, периодически отбирались пробы для определения концентрации металлов. Постоянная концентрация, свидетельствующая об установлении равновесия твердой фазы почвы с раствором, достигалась на протяжении 1,5–2 суток.

По прошествии 3 суток раствор осторожно (без взбалтывания!) сливался, пропусклся через бумажный фильтр с диаметром пор около 1,2–1,3 мкм для освобождения от грубых взвесей. Отделение взвесей также возможно с помощью мембранного фильтра №7 с размером пор 0,3 мкм. Затем отфильтрованный раствор для отделения тонких взвесей и частиц коллоидных размеров подвергался диализу через целлофановую пленку толщиной 0,05 мм с порами радиусом 1,5–2 нм. Полученный диализат, содержащий только истинно растворимые формы металлов, поступал на электродиализ с целью разделения растворимых форм металлов на положительно и отрицательно заряженные, а также электронейтральные, и определения их соотношения. Для электродиализа рекомендуется жидкостной ионо-форетический аппарат типа ОЕ-101 Лабор (Венгрия) с трехкамерной кюветой из органического стекла с мембранами из кутизона. Продолжительность электродиализа 3 часа при силе тока 0,5 мА и напряжении 200 В. Спустя указанное время в растворе из камер проводилось определение металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Одновременно определялось содержание органического углерода бихроматным методом.

Оценка соотношения в диализате органических соединений, различающихся молекулярно-массовыми значениями водорастворимых органических соединений, или в равновесном растворе, профильтрованном через мембранный фильтр с размером пор 0,3 мкм, проводилась методом гель-хроматографического анализа по применяемой в почвоведении методике [206].

Рекомендуется использовать “Сефадекс G-7”, позволяющий разделять соединения с молекулярными массами в диапазоне

3 000–70 000. На колонку выносится 2 мл изучаемого равновесного раствора, элюирование проводится бидистиллированной водой. В полученных фракциях на спектрофотометре определяется оптическая плотность на участке видимой части спектра с максимальным поглощением. Результаты анализа выражаются в виде кривых в координатах: объем элюата – оптическая плотность. Расчет молекулярных масс проводится по эмпирической формуле Дэтэрмана [110]:

$$I_{\lambda} M = 5\,624 \cdot 0\,752 \left(\frac{V_c}{V_o} \right) \quad (4\,1)$$

дс. M – молекулярная масса V – объем в ходе вещества V – внешний объем.

Одновременно с оптической плотностью определяется концентрация изучаемых металлов.

Принципиальная схема методики изучения водорастворимых форм ТМ приведена на рис. 4.1.

Использование изложенной методики с целью сравнительного географического анализа особенностей образования водорастворимых форм ТМ в различных зональных типах позволило обнаружить определенные закономерности [101]. Изучались формы же леза и цинка в верхних горизонтах почв, в которых происходит активное взаимодействие почв с атмосферными осадками и мобилизация растворимых форм ТМ. Как следует из полученных данных (табл. 4.1), наибольшее содержание истиннорастворимых (диализируемых) форм металлов (единицы мг/кг почвы) приурочено к торфяному горизонту Н арктотундровой почвы, а затем последовательно уменьшается к десятым долям мг/кг в горизонте А1 дерново-подзолистой почвы и к сотым долям мг/кг в верхних горизонтах серо-бурых пустынных почв. Эти данные хорошо коррелируют с содержанием растворимых гумусовых соединений: концентрация водорастворимого органического углерода, соответственно, убывает от сотен мг/кг в арктотундровой почве к десяткам мг/кг – в дерново-подзолистой и единицам мг/кг – в серо-бурой. Относительное содержание суммы электронейтральных и отрицательно заряженных форм ТМ повсюду преобладает над катионными формами, при этом наибольшее относительное содержание катионных форм характерно для почв экстрааридной пустыни.

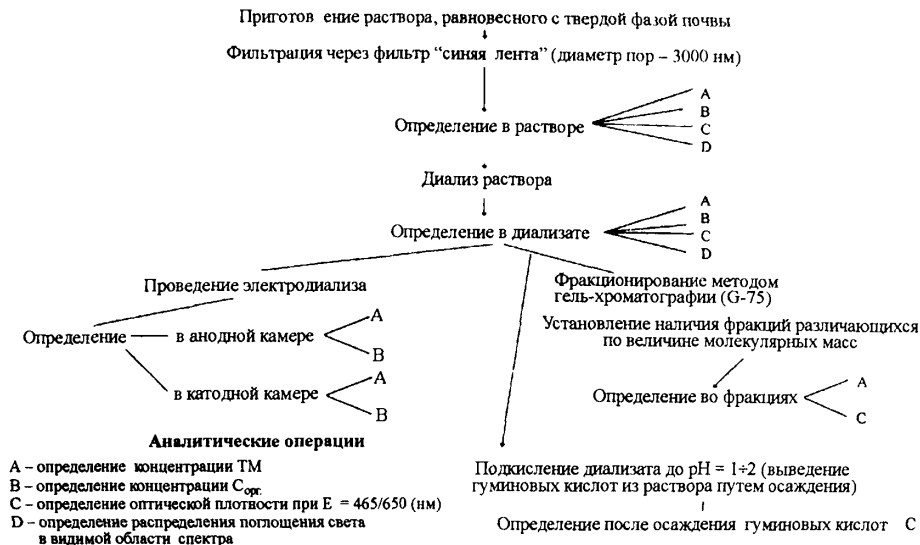


Рис 4 1 Принципиальная схема методики и изучения истинно растворимых форм ТМ в почвах

Таблица 4 1

Соотношение миграционных форм железа и цинка
в равновесном с почвой водном растворе
(аналитик Л. В. Алешукин)

Элемент	Горизонт, глубина, см	pH _{водн}	Концентрация элемента, мкг/кг		Соотношение в диализате		
			в равно- весном растворе	в диали- зате	анионы	катионы	электро- нейтральные частицы
Арктикотундровая, Шпицберген							
	A ₀ 0-3	5 3					
C			3786	833	$\frac{175}{21}$	$\frac{50}{60}$	$\frac{608}{73}$
Fe			19 3	14 5	$\frac{2.8}{1.9}$	$\frac{2.1}{4}$	$\frac{9.6}{6.6}$
Zn			8 5	6 5	$\frac{3.3}{51}$	$\frac{0.7}{11}$	$\frac{2.5}{38}$
	A ₀ /A _t 3-6	5 2					
C			1600	608	$\frac{146}{24}$	$\frac{73}{12}$	$\frac{389}{65}$
Fe			13 5	12,0	$\frac{2.0}{17}$	$\frac{1.0}{8}$	$\frac{9.0}{75}$
Zn			5,5	4,0	$\frac{1.0}{25}$	$\frac{1.2}{30}$	$\frac{1.8}{45}$
Дерново-подзолистая Московская обл							
	A 3-6	5 2					
C			1600	608	$\frac{4.6}{16}$	$\frac{7.5}{25}$	$\frac{17.3}{59}$
Fe			13,5	12 0	$\frac{0.2}{25}$	$\frac{0.2}{25}$	$\frac{0.4}{50}$
Zn			5 5	4,0	$\frac{0.14}{28}$	$\frac{0.1}{20}$	$\frac{0.26}{52}$
Серо бурая пустынная, Заалтайская Гоби							
	A _(корка) 0-3	5 3					
C			3786	833	$\frac{2.9}{40}$	$\frac{2.2}{6}$	$\frac{608.0}{73}$
Fe			19 3	14 5	$\frac{0.03}{50}$	$\frac{0.02}{25}$	$\frac{0.01}{17}$
Zn			8 5	6,5	$\frac{0.01}{50}$	$\frac{0.01}{50}$	<u>следы</u>
	A _(подзола) 3-6	5 2					
C			1600	608	$\frac{3.2}{20}$	$\frac{0.8}{5}$	$\frac{1.0}{75}$
Fe			13,5	12 0	$\frac{0.03}{60}$	$\frac{0.02}{40}$	<u>следы</u>
Zn			5 5	4 0	$\frac{0.02}{67}$	$\frac{0.01}{33}$	<u>следы</u>

* в числителе концентрация, мкг/г в знаменателе: % концентрации в диализате

Результаты гель-хроматографического анализа растворов, находящихся в равновесии с веществом почвы, показали наличие двух групп водорастворимых гумусовых соединений: низкомолекулярных со значениями молекулярных масс от 2000 до 4000 и высокомолекулярных, характеризующихся значениями от 19 000 до 30 000. Эти выводы согласуются с результатами изучения растворимых органических соединений в лизиметрических и речных водах [108]. При изучении распределения ТМ по указанным двум группам растворимых гумусовых соединений обнаружено что это распределение для разных металлов неодинаково.

Большая часть цинка связана с низкомолекулярными гумусовыми соединениями, в то время как для меди отмечена приуроченность к высокомолекулярным водорастворимым гумусовым соединениям.

Таким образом, вовлечение ТМ в водную миграцию и регулирование мигрирующих масс обусловлено не только фиксацией-мобилизацией растворимых форм металлов реакционноактивными компонентами твердой фазы почвы, но также свойствами их водорастворимых форм, среди которых преобладают комплексные содержания металлов с гумусовыми кислотами и лишь в экстрааридных условиях усиливается роль простых катионов и положительно заряженных неорганических комплексных соединений.

Как ни велико количество металлов, выносимых водным стоком в водорастворимом состоянии, подавляющая часть масс ТМ мигрирует в виде водорастворимых форм. Доля водонерастворимых форм Fe, Mn, Ti, Co, Va, Cr составляет более 97% годовых массопотоков перечисленных металлов (табл. 4.2). Несколько меньшую долю (80–90%) составляют водорастворимые формы Zn, Cu и Ni. Только лишь в массопотоке кадмия доли водорастворимых и нерастворимых форм примерно равны.

Почва является источником водонерастворимых форм, мобилизация которых происходит в процессе эрозии почвенного покрова. Некоторые из этих форм унаследованы почвой от почвообразующих пород, наиболее распространенными типами которых являются рыхлые отложения четвертичного возраста. Их гранулометрический состав обусловлен варьирующими соотношениями мелкообломочных и высокодисперсных частиц, которые принципиально различаются строением и свойствами. Граница между ука

занными частицами намечается интервалом от 0,003 до 0,001 мм, где могут находиться как совсем мелкие обломочные, так и самые крупные высокодисперсные частицы.

Гаолица 4 2

Водная миграция масс нерастворимых форм ТМ

Металль	Суммарный годовой массопоток металла, п·10 ⁶ т/год	Масса нерастворимых форм в годовом массопотоке, п 10 ⁶ т/год	Доля нерастворимых форм в суммарном годовом массопотоке металла, %
Fe	990	963	97,3
T	75,6	75,4	99,7
Mn	20,9	20,5	98,1
Zn	6,68	5,86	87,7
V	3,53	3,48	98,6
Cr	2,50	2,46	98,4
Pb	2,87	2,83	98,6
Cu	1,883	1,52	83,1
N	1,70	1,38	81,2
Co	0,350	0,34	97,1
Ga	0,344	0,34	98,8
Cd	0,022	0,013	59,1

Твердые частицы играют роль носителей ТМ. Содержащиеся в обломочных компонентах ТМ либо входят в кристаллохимическую структуру отдельных минералов по законам изоморфизма, либо присутствует в форме микровключений акцессорных минералов либо находятся в неупорядоченном состоянии. По этой причине разные минералы несколько различаются содержанием рассеянных ТМ: в полевых шпатах, по сравнению с другими обломочными минералами, повышено содержание свинца, в слюдах – титана и циркония, в роговой обманке – цинка и меди. В наиболее распространенных обломочных минералах содержание ТМ незначительное, ниже кларкового. Особенно низкое содержание всех металлов в самом распространенном обломочном минерале – кварце, слагающем основную массу обломочных частиц. Таким образом, особенностью обломочных частиц почвы как носителей ТМ является, во-первых, низкое содержание металлов и, во-вторых, их прочное закрепление в кристаллических структурах обломочных мине

ралов Поэтому легкий гранулометрический состав почв, как правило, сопровождается низким уровнем концентрации ТМ.

В высокодисперсных частицах, представленных глинистыми минералами, концентрация ТМ выше, чем в обломочных благодаря адсорбционной способности глинистых минералов. По этой причине почвы тяжелого гранулометрического состава, как правило, имеют более высокие уровни концентрации ТМ. Ионы металлов, фиксированные высокодисперсными частицами, закреплены менее прочно, чем в обломочных, но глинистые компоненты могут дополнительно сорбировать ТМ как в процессе почвообразования так и при смыве почв.

Изложенные сведения дают представление о разнообразии во донерастворимых форм ТМ в твердой фазе почвы. Все эти формы объединяет то, что они вовлекаются в водную миграцию не в свободном состоянии, а в составе твердых частиц – носителей ТМ. Дальнейшая судьба этих форм определяется не свойствами металлов, а закономерностями миграции и свойствами соответствующих твердых частиц. По причине того, что концентрация ТМ в различных гранулометрических компонентах закономерно изменяется, массы нерастворимых форм ТМ, мигрирующие в водном стоке, не прямопропорциональны массе переносимых реками твердых частиц, а существенно зависят от соотношения гранулометрических компонентов речных взвесей.

Особый интерес представляет выяснение роли высокодисперсных компонентов различающихся размерами, в массопереносе ТМ. Наиболее крупные из высокодисперсных частиц имеют размеры от 0,6–0,8 до 1–2 мкм. Они представлены диагностируемыми рентгендифрактометрическим анализом индивидуализированными глинистыми силикатами, унаследованными почвами от почвообразующих пород, а также примесью рентгеноаморфных гидроксидов железа. Более мелкие частицы размером от 0,1–0,2 до 0,5–0,6 мкм образуются в гумусовом горизонте почв в результате измельчения глинистых минералов и возникновения метастабильных образований, что затрудняет их рентгендифрактометрическую диагностику. Интенсивность их образования в рамках времени существования современных почв невелика и, соответственно, их содержание уступает содержанию более крупных частиц в почвах. Вместе с тем эти частицы в связи с их ничтожными размерами и

нахождением в самом верхнем горизонте почв в первую очередь вовлекаются в водную миграцию при смыве, с одной стороны, а с другой – обладают наибольшей удельной поверхностью во всем спектре размерностей высокодисперсных частиц и являются наиболее устойчивым транзитным компонентом речных взвесей.

В соответствии с изложенным изучение водорастворимых форм ТМ предлагается осуществлять по следующей схеме (рис. 4.2).

Первая группа операций заключается в приготовлении суспензии легко мобилизуемых почвенных частиц (размером меньше 1–2 мкм) путем многократного сливания сифоном столба взвеси (высотой 8–10 см) после отстаивания на протяжении 24 часов. Суспензия готовится путем кипячения в течение двух часов навески 100 г почвы в 1 л дистиллированной воды без применения каких-либо способствующих диспергации реактивов (HCl , NH_4OH и пр.) В отдельной пробе суспензии определяется содержание высокодисперсных легко мобилизуемых частиц и затем весь объем суспензии подвергается последовательному фильтрованию через мембранные фильтры Synpor № 4, 7 и 10, имеющие диаметр отверстий, соответственно, 0,80; 0,30 и 0,12 мкм с предварительным фильтрованием суспензии через бумажный фильтр “синяя лента” (с диаметром отверстий 2–2,5 мкм). Выделенные фракции >0,8; 0,8–0,30; 0,30–0,12 и <0,12 мкм высушиваются и взвешиваются. Из каждой фракции после взвешивания готовится экстракция смесью HNO_3 и HCl (в соотношении 1:3), в которых определяется концентрация металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Вторая группа операций направлена на выяснение соотношения форм ТМ, связанных с коллоидными частицами и легкорастворимыми соединениями, которые аккумулировались в последней фракции, профильтровавшейся через мембрану с отверстиями 0,12 мкм. Для решения этой задачи высушенная и взвешенная фракция <0,12 мкм заливается 0,1 Н HCl на 12 часов, затем взбалтывается и на протяжении одного часа подвергается центрифугированию в режиме 2000 об/мин для разделения растворимых соединений и коллоидных частиц.

Отцентрифугированный раствор пропускается через фильтр из мацированной бумаги, а осадок задерживается на фильтре. В дальнейшем операции с раствором (фильтратом) и осадком на фильтре проводится раздельно.

I Определение распределения ТМ по фракциям высокодисперсных частиц

Выделение суспензии высокодисперсных частиц
в дистиллированной воде

Последовательная фильтрация через мембранные фильтры

Высушивание и взвешивание фракции $>0,8$; $0,8-0,3$; $0,3-0,12$; $<0,12$ мкм

Экстракция из фракции смесью HCl и HNO_3 и определение концентраций ТМ

II Определение соотношения форм ТМ, прочно связанных с коллоидными частицами и форм находящихся в растворенном состоянии

Обработка сухой фракции $<0,12$ мкм раствором $0,1\text{N HCl}$ (1 час)

Центрифугирование раствора (режим 000 об./мин 1 час)

Фильтрация отцентрифугированного раствора

1. Определение ТМ в растворе	1. Высушивание и взвешивание осадка на фильтре
2. Выпаривание фильтрата и взвешивание сухого осадка	2. Обработка осадка $10\% \text{NH}_4\text{OH}$ и фильтрование раствора
3. Обработка сухого осадка H_2O_2	3. Определение ТМ в фильтрате
4. Фильтрование раствора, выпаривание и взвешивание суммы нерастворимых неорганических веществ	4. Высушивание и взвешивание суммы коллоидов
5. Определение суммы растворимых органических веществ по разности	5. Обработка осадка H_2O_2
	6. Определение ТМ в фильтрате
	7. Высушивание фильтрата и взвешивание
	8. Определение по разности органических коллоидов

Рис. 4.2. Принципиальная схема методики изучения форм ТМ фиксированных в высокодисперсных почвенными частицами-носителями ТМ

В фильтрате определяют концентрацию ТМ, после чего фильтрат выпаривают, взвешивают, а сухой осадок обрабатывают H_2O_2 для разрушения растворимых органических соединений (фульвокислот). Далее следует фильтрование раствора, его высушивание и взвешивание для определения суммы растворимых минеральных солей во фракции $<0,12$ мкм. По разности весов сухого осадка до обработки H_2O_2 и после обработки определяют количество растворимых органических веществ.

Осадок на фильтре после центрифугирования фракции $<0,12$ мкм высушивают и взвешивают для определения содержания коллоидных частиц. Затем осадок на фильтре переносят в стеклянный стакан, обрабатывают 10% NH_4OH и профильтровывают. В фильтрате определяют содержание ТМ, после чего фильтрат высушивают, взвешивают, обрабатывают H_2O_2 для разрушения органических соединений (гуминовых кислот), определяют в нем содержание ТМ и снова фильтруют. Осадок высушивают и взвешивают для определения суммы минеральных коллоидных частиц. По разности весов до и после обработки осадка H_2O_2 определяют содержание коллоидных органических соединений.

Следует отметить, что операции второй группы связаны со значительными трудностями из-за весьма малого количества растворимых и нерастворимых веществ фракции $<0,12$. По этой причине эти операции приходится проводить иногда на уровне приближенного количественного, а иногда – качественного анализа.

Рассмотренная методика была использована для изучения водонерастворимых миграционных форм железа, марганца, цинка, меди в почвах с разным типом водного режима (дерново-подзолистых и черноземах), но образованных на однотипных почвообразующих породах (покровных и лессовидных суглинках) [102]. Распределение масс водонерастворимых форм металлов показано в табл. 4.3.

В результате проведенных исследований установлено следующее

1. Распределение ТМ в твердой фазе почв неоднотипно. Металлы, образующие индивидуализированные аккумуляции (пленки, цемент, конкреции) имеют близкий уровень концентрации в общем веществе почвы и во фракции высокодисперсных частиц. Таковы железо и марганец. Металлы, вся масса которых рассеяна в веществе почвы, имеют более высокую концентрацию в высокодисперсных компонентах по сравнению со всей твердой фазой почвы

Таблица 4 3

Распределение масс металлов по фракциям легкооблизуемых
высокодисперсных частиц почвы, мкг/мг почвы

Металл и фракция	Тип почвы и глубина отбора образца, см							
	дерново-подзолистая				чернозем типичный			
	A ₁ 0-5	B ₁ 49-59	B ₂ 84-94	C ₂ 140- 150	A 10-20	A ₂ 20-30	B 50-65	C 170-180
Zn, 1	68	607	205	517	171	35	29	123
2	19	18	77	34	14	15	7	77
3	51	15	14	6	19	15	2	77
4	77	114	134	56	133	95	284	88
Cu, 1	7	243	67	787	120	35	45	56
2	7	7	9	19	10	15	3	18
3	11	6	5	5	13	15	3	18
4	28	46	43	31	93	95	425	58
Mn, 1	686	1641	427	833	1851	336	349	920
2	214	48	55	54	153	144	22	200
3	343	39	30	9	206	144	2	200
4	857	307	377	91	1440	912	393	640
Fe, 1	29485	516541	136000	346552	47311	7420	9745	30107
2	9214	15039	17680	22586	3942	3180	609	6545
3	14743	12423	9520	3765	5257	3180	609	6545
4	36857	96770	88400	37647	36798	20140	95012	20944

Примечание: размерность фракций, мкм: 1 - 2,5-0,8; 2 - 0,80-0,3; 3 - 0,3-0,12; 4 - 0,12

Примером таких металлов могут служить цинк и медь. Можно предполагать, что для формирования массопотоков таких металлов важная миграция их водонерастворимых форм имеет особое значение.

2. Среди частиц высокодисперсного вещества почвы преобладают частицы крупнее 0,8 мкм. В несколько меньшем количестве присутствуют вещества, проходящие через мембранный фильтр с отверстиями 0,12 мкм, представленные коллоидными частицами и соединениями, переходящими в растворимое состояние в 0,1 N HCl. Содержание фракций частиц размером 0,80-0,30 и 0,30-0,12 мкм незначительное. Вместе с тем концентрация ТМ в данных фракциях выше, чем во фракции наиболее крупных высокодисперсных частиц.

3. По указанной (в п 2) причине распределение концентрации и масс ТМ по размерностным фракциям высокодисперсных частиц не совпадает. Наибольшая часть всей массы водонерастворимых форм металлов находится во фракции частиц $>0,8$ мкм. В сумме фракций $0,8-0,3$ и $0,3-0,12$ мкм содержится не более 10–15% всей массы водонерастворимых миграционных форм металлов

4. В процессе смыва почв и образования речных взвесей происходит изменение соотношения фракций. В речных взвешах, которые и осуществляют перенос водонерастворимых форм ТМ, содержание фракции $>0,8$ мкм сильно уменьшается, а фракций $0,8-0,3$, $0,3-0,12$ и особенно $<0,12$ мкм сильно возрастает. Соответственно большая часть массы мигрирующих водонерастворимых форм ТМ сосредотачивается в указанных фракциях. Во время паводков содержание частиц размером $0,8-2,0$ мкм и крупнее сильно возрастает, но концентрация металлов в речных взвешах снижается за счет разбавления высокодисперсных компонентов тонкообломочным материалом, в котором концентрация ТМ значительно более низкая, чем в высокодисперсных носителях металлов

5. Во фракции $0,12$ мкм преобладают растворимые в $0,1$ N HCl вещества, составляющие свыше 90% сухого остатка. Среди этих веществ минеральные соли составляют около 60–70%, органические соединения – около 30–40%. В то же время частицы коллоидных размеров почти полностью состоят из гумусовых веществ типа гуминовых кислот

Изложенные данные свидетельствуют о сложных механизмах формирования миграционных массопотоков ТМ, а предлагаемая методика изучения реально существующих миграционных форм металлов разработана с целью более широкого продолжения исследований в области геохимической динамики биосферы.

4.2 МИГРАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ПОЧВАХ

В последнее время исключительно важное значение приобрело изучение антропогенного загрязнения окружающей среды (почв, поверхностных и грунтовых вод) поллютантами, относящимися к группе ТМ. При этом техногенными источниками загрязнения являются различные промышленные предприятия, транспорт, индустрия

мунальное хозяйство, а также сельскохозяйственные удобрения и пестициды, вносимые в больших количествах на поля. Распространенным загрязнителем являются отходы гальванических производств (гальваншлам и осадки от нейтрализации сточных вод). Из-за отсутствия специальных промышленных полигонов подобные отходы складываются либо на собственных территориях предприятий, либо вывозятся на несанкционированные свалки, создавая реальную угрозу вторичного загрязнения объектов окружающей среды.

Авторами исследовалась миграция ТМ, попадающих в почву из гальваншламов. Объектами исследования явились серые среднесуглинистые лесные и дерново-подзолистые почвы Владимирского Ополья. Работа проводилась как в лабораторных условиях, так и в естественных природных условиях на искусственных полигонах. Анализ проб почв на ТМ осуществлялся с помощью прибора "Спектроскан" рентгеноспектральным флуоресцентным методом. Кроме того, почвы анализировались на содержание гумуса, калия, натрия, фосфора и др.

В 1995 г. в 15 километрах от г. Владимира был заложен первый искусственный полигон – на участке с серой лесной почвой.

Почва суглинистого механического состава на глине, слабокислая (рН от 5,9 до 6,1). Анализ контрольных (до закладки полигона) и текущих проб почвы, отобранных на различной глубине внутри полигона, а также по периметру (на расстоянии 1 и 2 м от полигона) проведен на содержание гумуса, P_2O_5 , K_2O , микроэлементов (бора, молибдена, серы и др.), а также привнесенных со шламами токсикантов: меди, цинка, хрома, никеля, кобальта, кадмия. Наблюдения за полигоном проводились с сентября 1995 г. Отбор проб сезонный, через 5–7 месяцев.

Несмотря на то, что шламы состояли в основном из гидроксидов металлов, замечена четко выраженная миграция их ионов как по профилю почвы, так и в сторону уклона полигона, даже для таких ионов как свинец, хотя по литературным данным известно, что соединения свинца легко и устойчиво сорбируются почти всеми видами почв, причем достаточно толщины слоя 20–25 см, чтобы предотвратить его дальнейшую миграцию. Отмечена миграция свинца даже в глинистых горизонтах на глубине 30–40 см. Скорость миграции невелика, однако она достаточно заметна, за 3 года на

блюдений концентрация свинца на глубине и по периметру повысилась на 9,4–12,5%.

Установлено, что легко мигрируют соединения цинка, кобальта, хрома и меди, что было замечено уже в первые 7 месяцев наблюдений. Наблюдается повышение концентрации по сравнению с контрольными пробами почти всех металлов.

В продолжение исследований в 1998 г. заложены три искусственных полигона на различных участках водосборного бассейна р. Нерль в 30 км от г. Владимира. Первый – в районе активного земледелия, на склоне (уклон 10°) на серой среднесуглинистой лесной почве, второй – в 30 км от первого полигона, на надпойменной террасе в низине, третий – в лесистой части Владимирского Ополья на дерново-подзолистой почве. Отбор проб осуществлялся периодически в 1998–99 гг. с глубин 0–15 см, 15–30 см, 30–45 см. Характеристика почв приведена в табл. 4.4 и 4.5.

Контрольный анализ проб почв, отобранных из различных горизонтов перед закладкой гальваношлама, показал наличие ионов ТМ в небольшом количестве: свинца 0,004; цинка – 0,002; никеля 0,0011; железа – 1,28; марганца – 0,019. На третьем полигоне обнаружены также следы хрома (0,005%). Концентрации Ni, Cr, Fe, Mn в насыщенной гумусом почве первых двух полигонов, расположенных на сельскохозяйственных угодьях, практически постоянны, то есть значительных вариаций по профилю не отмечено. Содержание Pb и Zn в опытах различается по профилю отбора пробы в 1,5–2 раза.

На территории третьего полигона, под лесной растительностью (почвы обеднённые гумусом) содержание всех элементов, кроме свинца, существенно уменьшается до глубины 40–60 см (слой A_2+B), а далее вниз по профилю – снова растёт. Для свинца же ситуация прямо противоположна: в данном слое наблюдается повышение содержания свинца на 21%. Это противоречит известному представлению о том, что свинец накапливается только в поверхностном слое почвы.

Медь во всех анализируемых контрольных образцах полигонов не обнаруживается. Это интересный факт, поскольку считается, что медь довольно распространённый микроэлемент, который участвует в биологических процессах окисления, фотосинтеза, метаболизме протеинов и углеводов, а также, возможно, участвует в

Таблица 4 4

Характеристика почвы разреза 1 (полигон №1)

Горизонт		Морфологические характеристики								
A ₀	0–2 м	Дернина								
A ₁	2–24 м	Темно-серый, увлажнен, мелкозернистой структуры, пронизан корнями, переход отчетливый по цвету и по структуре								
A ₁ A ₂ +A ₂ B	24–40 м	Палевый, признаки кремнеземистой присыпки едва заметны, пронизан корнями, встречаются темные пятна гумуса или железисто-марганцевых конкреций								
B	40 м и глубже	Светло-бурый, свежий, ореховой структуры, плотнее предыдущего, влажный, встречаются корни растений								
Физико-химическая характеристика										
Глубина, см	Гумус, %	Гидролитич. кисл.	Сумма поглощ.	pH солевой	P ₂ O ₅ мг/100 г	K ₂ O мг/100 г	Ca	Mg	N _{общ.}	Al
2–24	3,17	4,81	19,2	4,56	5,53	12,4	14,0	6,0	3,28	0,36
24–40	1,66	3,41	18,8	4,15	4,03	11,2	14,5	7,0	1,93	0,36
40 и более	1,03	3,67	19,7	4,12	4,83	11,8	16,5	8,5	1,99	1,08
Валовое содержание тяжелых металлов, ‰										
Глубина, см	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr		
2–24	0,0023	0,0047	0	0,0030	0,0006	3,32	0,0636	0,0084		
24–40	0,0003	0,0052	0	0,0030	0,0007	3,92	0,0559	0,0092		
40 и более	0,0007	0,0049	0	0,0034	0,0008	4,13	0,0560	0,0094		

Таблица 4 5

Характеристика почвы разреза 2 (полигон №3)

Горизонт		Морфологическая характеристика								
A ₀	2–22 м	Буро-коричневый, пронизан корнями, влажный, бесструктурный, супесчаный (переход постепенный)								
A	22–39 м	Коричнево-палевый, пронизан корнями, уплотнен меньше предыдущего встречаются более темные пятна, влажный, супесчаный								
A A ₂ +A В	39–60 м	Светло-палевый с белесым оттенком кремнистой присыпки, охристые пятна оксида железа, пронизан корнями, бесструктурный, супесь, уплотнен меньше предыдущего								
В	60–73 м	Глубже – галечник								
Физико-химическая характеристика										
Глубина см	Гумус, %	Гидролитич. кисл.	Сумма поглощ	pH солевой	P ₂ O ₅ мг/100 г	K ₂ O мг/100 г	Ca	Mg	N _{общ}	Al
2–22	1,5	1,2	7,0	5,7	1,5	6,6			0,086	0,72
22–40	0,52	3,0	10,6	4,2	0,7	5,9	7,5	2,0	0,026	8,46
40–60	0,46	5,4	7,8	3,6	1,1	7,4			0,033	28,8
60 и более	0,38	5,2	8,0	3,6	1,5	4,5			0,021	31,7
Валовое содержание тяжелых металлов %										
Глубина, см	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr		
2–24	0,0047	0,0022	0	0,0007	0	1,150	0,0297	0,0046		
24–40	0,0046	0,0018	0	0,0010	0	1,250	0,0316	0,0056		
40–60	0,0057	0,0007	0	0,0005	0	0,836	0,0153	0,0044		
60 и более	0,0048	0,0007	0	0,0011	0	1,300	0,0187	0,0048		

симбиотической фиксации азота и окислительно-восстановительных реакциях. По-видимому, в почвенной биоте задействованы механизмы, некоторым образом компенсирующие недостаточность меди

Содержание кобальта в почве первого полигона не превышает 7 мг/кг, зато в дерново-подзолистой почве третьего полигона кобальта не обнаружено вообще. Такое различие можно объяснить довольно высоким сродством кобальта с органическим веществом, различием механического состава почв полигонов; медь в контрольных пробах не зафиксирована.

Следует отметить, что содержание микроэлементов (как и макроэлементов) может существенно меняться в зависимости от типа почв, так как каждый почвенный профиль с более или менее развитыми горизонтами имеет собственные характеристики распределения и миграции микроэлементов

В полевых условиях на полигонах был размещен гальваношлам, в составе которого присутствовали основные загрязнители: соединения цинка, меди, никеля, кобальта, железа, марганца, хрома и свинца. Содержание ингредиентов колеблется от 1,15 до 5,90% масс (табл. 4.6).

Таблица 4 6

Валовое содержание ТМ в гальваношламе, %

Проба	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr
№1	0,0917	5,92	1,41	1,11	0,0016	4,63	0,227	2,95
№2	0,0294	3 83	4 51	0,197	0,0212	37,53	0 361	1 483

Проведение наблюдений за полигонами и миграцией ТМ предусматривалось в течение 2–3 лет. Однако уже через два месяца после начала опыта в почвенном профиле под заложенным гальваношламом отмечено появление ионов Pb, Zn, Ni, Co и особенно интенсивно – Cr.

Через 11 месяцев после внесения гальваношлама выявлено существенное повышение концентраций Pb, Zn, Ni, Cr, по сравнению с контрольными пробами, в то время как содержание в почве Cu и Co практически не изменилось (рис. 4.3). На втором полигоне наблюдалось интенсивное накопление токсикантов, причиной чего, по-видимому, является взаимодействие ТМ с органическим веществом и специфика процессов внутрипочвенного стока. Отмечено накопление токсикантов вниз по профилю почвы не только непосредствен-

но на полигоне, но и по его периметру. Лёгкие дерново-подзолистые почвы третьего полигона довольно быстро потеряли запас микрокомпонентов, доступных для питания растений. Обеднение почв микроэлементами связано главным образом с выносом последних инфильтрующими водами вниз по профилю. Поэтому содержание ТМ в почвенных горизонтах третьего полигона после внесения гальваношлама изменилось незначительно (табл 4 7 4 8)

Таблица 4 7

Результаты анализов проб почв в колонке №1 с моделью ABC
(pH = 3,50)

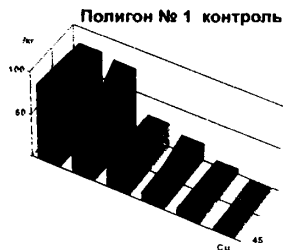
Горизонт	Глубина, см	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr
A	Фон	0,0021	0,0045	0	0,0201	0,0003	3,28	0,0505	0,0088
	0-2	0,0022	0,0123	0	0,0179	0,0004	3,33	0,0528	0,0131
	2-9	0,0023	0,0068	0	0,0162	0,0002	3,24	0,0567	0,0107
B	Фон	0,0001	0,0061	0	0,0056	0,0010	4,63	0,0700	0,0103
	9-17	0,0002	0,0065	0	0,0056	0,0012	4,86	0,0760	0,0099
C	Фон	0,0005	0,0054	0	0,0063	0,0007	4,95	0,0720	0,0105
	17-24	0,0007	0,0057	0	0,0066	0,0013	4,95	0,0715	0,0107

Установлено, что миграция ТМ находится в прямой зависимости от характера почв, механического состава, pH почвы и объема раствора имитирующего осадки

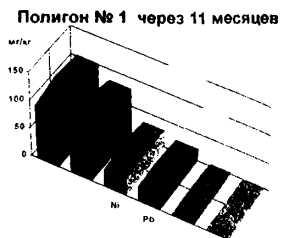
На основании проведенных исследований можно сделать предварительные выводы:

- миграция ТМ зависит от многих факторов (в первую очередь от pH почвы, ее механического состава, количества осадков, форм соединений ТМ, объема раствора, имитирующего осадки и т. д.);
- недопустимо длительное хранение отходов, содержащих ТМ на необорудованных полигонах и, тем более, на незащищенных собственных площадях предприятий, так как это неизбежно приводит к вторичному загрязнению окружающей среды;
- с целью снижения содержания ТМ необходима разработка и внедрение технологий обезвреживания и утилизации отходов, содержащих ТМ

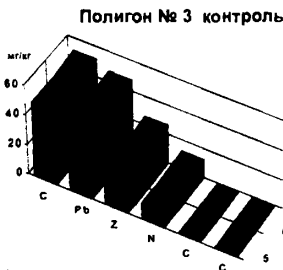
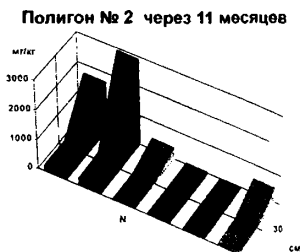
Исследования по миграции, трансформации и депонированию ионов ТМ необходимо продолжить с определением не только валовых, но и подвижных форм токсикантов.



Почва: серая лесная среднесуглинистая



Почва: серая лесная



Почва: дерново-подзолистая

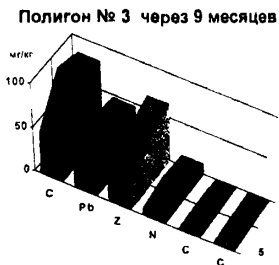


Рис 4.3 Миграция ТМ

Таблица 4.8

Результаты анализов проб почв в колонке №2 с моделью АВС

Гори- зонт	Глубина, см	Pb	Zn	Cu	N'	Co	Fe	Mn	C
А	Фон 0–5	0,0021	0,0045	0,0001	0,0201	0,0003	3,01	0,0505	0,0088
		0,0027	0,0482	0,0018	0,0195	0,0009	3,41	0,0615	0,0317
В	Фон 5–13	0,0001	0,0061	0	0,0056	0,0010	4,63	0,0700	0,0103
		0,0010	0,0053	0	0,0047	0,0006	4,26	0,0665	0,0092
С	Фон 13–20	0,0005	0,0054	0	0,0063	0,0064	4,95	0,0720	0,0105
		0,0004	0,0058	0	0,0068	0,0011	4,99	0,0806	0,0101

4.3 РЕГИОНАЛЬНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РОССИИ В СВЯЗИ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КАЛЬЦИЯ В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ

А. И. Перельман всегда подчеркивал, что учение о геохимических ландшафтах и геохимических барьерах многоаспектно и предполагает междисциплинарные исследования [215, 241]. Он приветствовал первые результаты наших исследований, показавших зависимость устойчивости гидроксил-апатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) костной ткани человека и животных (около 70 вес. %) от Ca/P отношения в геохимических ландшафтах и способствовал их публикации.

Актуальность проблемы определяется тем, что, несмотря на предпринимаемые усилия, частота заболеваний, связанных с костной тканью (остеопороз и др.), увеличивается. В США заболеваниями, связанными с костной тканью, страдают 25 млн человек, ежегодно происходит 1,5 млн переломов, а на лечение болезней, связанных с костной тканью человека, ежегодно расходуется 10 млрд долларов.

В И. Вернадский считал проблему влияния окружающей среды на здоровье населения одной из важнейших и поручил исследование Уровской болезни Забайкалья (болезни Кашина-Бека) одному из своих учеников – А. П. Виноградову [58, 59]. А. П. Виноградов установил, что в тех районах, где реки протекают по карбонат

ным породам, Уровская болезнь отсутствует и пришел к выводу о том, что причиной заболевания является низкое отношение Ca/Sr в питьевых водах. В. И. Лебедев рассматривал человеческий организм как открытую систему, к которой применимы законы физической химии. Он также полагал, что причиной Уровской болезни является низкая величина Ca/Sr отношения и предложил ряд мер для увеличения относительной концентрации Ca в питьевой воде и пище [180, 181].

А. И. Перельман выделял щелочной барьер на контакте известняков и силикатных пород. Щелочные барьеры им выделялись для всех трех типов вод, поступающих к барьерам: окисленных, глеевых, сероводородных (и сульфидных). Только в одном случае, для сорбционного барьера G12 для сероводородных вод среди элементов, концентрирующихся на геохимических барьерах биосферы, указан фосфор (в скобках, и последним).

В результате проведенных исследований нами было показано что многие заболевания населения (Уровская болезнь, остеопороз, флюороз и др.) связаны с недостатком кальция и низким Ca/P отношением в геохимических ландшафтах и, как следствие, в питьевой воде и пище [159–161, 408].

В человеческом организме, открытой системе, содержится 6–8 кг гидроксил-апатита (с соотношением Ca/P около 2,0), который обновляется каждые 10 лет. Резкие отклонения от апатитового Ca/P отношения в геохимических ландшафтах, в частности, в сторону занижения, разрушает стабильность всей системы и вызывает ряд заболеваний, так как адаптация к этим экстремальным условиям удастся далеко не всем. В частности, Уровской болезнью (искривление позвоночника гигантизм и пр.) заболевали 25% населения [5].

Недостаток кальция в грунтовых водах ведет к избытку фтора который при достаточном количестве первого выпадает в виде CaF_2 [162]. Избыток фтора вызывает заболевание флюорозом. Самые крупные ареалы грунтовых вод с повышенным содержанием фтора (и относительно фтора пониженным содержанием кальция) установлены в центральной части Восточно-Европейской платформы и в Восточной Якутии, значительно меньшие, – в районе Санкт-Петербурга, на юге Урала, в Забайкалье, в среднем течении р. Амур на юге Приморья и на Сахалине (рис. 4.4–4.6).



Рис. 4.4. Заболевания костно-мышечной системы и соединительных тканей (интенсивность серого отражает заболеваемость взрослого населения, выраженную в %)



Рис. 4.5. Камни в почках и мочеточниках (интенсивность серого отражает заболеваемость взрослого населения, выраженную в %)



Рис. 4.6. Заболевания сердечно-сосудистой системы (интенсивность серого отражает заболеваемость взрослого населения, выраженную в %)

Использование геоинформационных систем позволяет выявить корреляцию отношения Са/Р в питьевой воде, пище, лекарствах, т. е. с главными факторами, влияющими на пределы адаптации человека к окружающей среде, на устойчивость гидроксил-апатита костной ткани человека и частотой заболевания остеопорозом и другими болезнями населения (табл. 4.9).

В настоящее время возможны инструментальные исследования плотности костной ткани в районах, обедненных кальцием различных групп населения (мужчин и женщин, детей, молодых, пожилых) в городах и сельских местностях. Мы располагаем статистическими данными о частоте заболеваний опорно-двигательного аппарата, мочекаменными болезнями и сердечно-сосудистыми заболеваниями (рис. 4.4-4.6). Даже по этим сильно усредненным данным удастся уловить их корреляцию с ареалами повышенного содержания фтора в грунтовых водах.

Необходимые простейшие меры для минимизации отрицательного влияния окружающей среды, обедненной кальцием, сводятся к повышению содержания кальция в питьевой воде (ориентация

Таблица 4 9

Статистические данные о частоте заболеваний
по Российской Федерации, республикам, краям и областям, %

Административная единица	Болезни костно- мышечной системы	Сердечно- сосудис- тые заболева- ния	Инфек- ции почек	Камни в почках
1	2	3	4	5
Российская Федерация	8,7	14,7	1,0	0,4
Республика Башкортостан	8,7	15,0	1,5	0,6
Республика Бурятия	4,4	8,8	1,1	0,2
Республика Дагестан	4 5	10,0	2,0	0,3
Кабардино-Балкарская Республика	4,7	10,1	1,5	0,4
Ингушская Республика	15,4	2,1	0,3	0,1
Республика Калмыкия	4,9	8,1	1,2	0,2
Республика Карелия	10,3	13,9	0,7	0,4
Республика Коми	12,0	13,2	1,0	0,4
Республика Марий Эл	12,6	15,3	0,9	0,5
Республика Мордовия	8,7	15,6	0,9	0,5
Северо-Осетинская Республика	6 8	14,4	0,5	0,4
Республика Татарстан	10,1	12,7	1,0	0,3
Республика Тува	7,2	10,8	1,9	0,3
Удмуртская Республика	9,9	11,2	1,2	0,3
Чувашская Республика	9,6	14,1	1,4	0,3
Республика Саха (Якутия)	6,9	8,2	1,6	0,2
Алтайский край	13,2	23,5	1,4	0,8
Республика Горный Алтай	7 5	15,8	1,0	0,2
Краснодарский край	6,9	13,3	0,8	0,4
Республика Хакасия	10,2	9,8	1,0	0,6
Приморский край	7,5	12,2	1,1	0,7
Ставропольский край	6 6	12,7	0,7	0,4
Республика Карачаево- Черкесская	4,0	7,8	0,4	0,2
Хабаровский край	8,0	9,8	0,9	0,6
Еврейская автономная область	5,5	7,5	0,9	0,3
Амурская область	5,5	8,8	1,3	0,4
Архангельская область	9,2	12,6	1,0	0,5

1	2	3	4	5
Астраханская область	9,3	16,0	1,4	0,5
Белгородская область	8,8	11,6	0,6	0,3
Брянская область	8,2	11,2	0,8	0,4
Владимирская область	12,1	22,1	0,7	0,5
Волгоградская область	6,7	15,9	0,8	0,3
Вологодская область	9,1	11,3	1,0	0,3
Воронежская область	7,5	14,3	0,7	0,4
Ивановская область	6,2	13,5	0,8	0,3
Иркутская область	9,5	14,5	1,7	0,4
Калининградская область	4,9	8,3	0,5	0,2
Калужская область	11,2	15,3	0,8	0,4
Камчатская область	10,2	14,4	2,0	1,0
Кемеровская область	9,9	11,9	1,1	0,3
Кировская область	9,9	16,1	0,6	0,2
Костромская область	6,6	11,9	0,8	0,3
Курганская область	12,2	10,1	0,4	0,2
Курская область	7,2	10,4	1,2	0,4
Ленинградская область	5,1	10,5	0,6	0,2
Липецкая область	8,8	15,8	1,0	0,4
Магаданская область	9,3	7,4	0,7	0,7
Чукотский автономный округ	8,4	6,3	0,7	0,5
Московская область	5,7	12,1	0,4	0,4
Мурманская область	8,7	12,0	1,0	0,5
Нижегородская область	7,8	13,8	0,5	0,4
Новгородская область	12,7	20,5	1,0	0,8
Новосибирская область	8,2	12,3	0,7	0,3
Омская область	10,2	15,2	0,9	0,4
Оренбургская область	12,3	18,6	1,8	0,5
Орловская область	10,3	15,3	1,3	0,5
Пензенская область	11,5	20,5	1,0	0,5
Пермская область	9,6	13,6	1,1	0,3
Псковская область	8,0	11,6	1,1	0,3
Ростовская область	8,0	15,0	1,1	0,4
Рязанская область	7,0	13,0	1,1	0,4
Самарская область	9,6	15,4	1,3	0,4
Саратовская область	7,0	14,1	0,8	0,3

Окончание табл. 4.9

1	2	3	4	5
Сахалинская область	8,6	10,1	1,1	0,4
Свердловская область	6,6	9,8	1,0	0,3
Смоленская область	8,4	18,4	0,9	0,7
Тамбовская область	8,6	17,4	0,6	0,3
Тверская область	10,1	18,2	0,8	0,3
Томская область	14,1	17,4	2,0	0,6
Тульская область	8,7	12,1	0,8	0,4
Тюменская область	11,3	11,2	0,7	0,6
Ульяновская область	11,4	16,0	0,8	0,4
Челябинская область	7,4	10,9	0,9	0,3
Читинская область	5,9	9,7	1,3	0,3
Ярославская область	11,0	18,4	1,0	0,5
Республика Адыгея	6,8	10,3	0,7	0,3
Красноярский край	7,9	10,6	0,9	0,4
Москва	11,2	27,3	1,3	0,9
Санкт-Петербург	8,5	21,0	1,2	0,6
Районы				
Дальневосточный	7,5	10,2	1,2	0,6
Восточно-Сибирский	7,9	11,4	1,3	0,4
Западно-Сибирский	10,8	14,8	1,1	0,5
Уральский	8,8	12,6	1,2	0,4
Северо-Кавказский	6,7	12,8	1,0	0,4
Поволжский	9,1	15,1	1,0	0,4
Центрально-Черноземный	8,1	13,9	0,8	0,3
Волго-Вятский	9,0	14,9	0,7	0,4
Центральный	9,0	18,2	0,9	0,5
Северо-Западный	8,1	17,9	1,0	0,5
Северный	9,8	12,5	1,0	0,4

на использование питьевой воды в районах, реки которых протекают по карбонатным породам и применение безвредных химикатов) известкование почв (для повышения содержания кальция) и отказ от лекарств, выводящих кальций из организма – преднизолон и пр.

В 1966 г. на международной конференции по заболеваниям костной ткани в Голландии было сообщено об открытии четырёх генов, ответственных за заболевания мягкой ткани, – коллагена, составляющего 30% костей. Однако сразу же было подчеркнуто, что

время генной инженерии ещё не настало и необходимы дальнейшие энергичные поиски остеопороза [431].

До сих пор не решена проблема оптимизации обменных процессов главной составляющей человеческого скелета, гидроксил-апатита при различных параметрах окружающей среды. Несмотря на то, что остеопороз, в частности, рассматривается как болезнь, нарушения адаптации к окружающей среде, исследования влияния окружающей среды на болезни, связанные с костной тканью, как показал компьютерный поиск в системе *Science Citation Index* за последние несколько лет, практически не ведутся.

Кризисные явления в современной медицине, зачастую устранимой не причины, а следствия болезней, по-видимому, связаны с тем, что человеческий организм является более сложной системой, чем это трактуется традиционной медициной. В теории геохимических ландшафтов используется понятие о биокосной системе, включающей как биогенные составляющие (растения, животные и др.), так и неорганические компоненты (породы, воды, атмосфера и пр.). Человек также представляет собой биокосную систему, которая регулируется как биогенными, очень сложными процессами, так и физико-химическими и кинетическими процессами растворения и формирования гидроксил-апатита. Современная медицина (и, возможно, биология), по-видимому, не готова к исследованию столь сложной биокосной системы человека. Так, например, в практическом руководстве для врачей [209] апатит упоминается лишь однажды и неверно как “оксиапатит”.

Использование современных возможностей компьютерной техники, прецизионных аналитических данных и рентген-денситрии костной ткани человека, вероятно, является основой для достижения результатов мирового уровня и отнесения проводящихся в ИГЕМ РАН исследований к пионерным

Основная задача проводящихся в ИГЕМ РАН исследований влияния окружающей среды на здоровье населения – выявление количественных показателей корреляции отношения Ca/P в геохимических ландшафтах и частоты заболеваний опорно-двигательного аппарата, остеопорозом, а также мочекаменной болезнью и флюорозом в областях России с пониженным содержанием кальция в грунтовых водах, выделенных на карте С. Р. Крайнова как области с повышенным содержанием фтора.

4 4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РУДООБРАЗОВАНИЯ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

Реконструкция условия и механизмов рудообразования, физико-химических процессов, которые происходили при образовании месторождений, является важнейшей фундаментальной и прикладной проблемой геохимии. Термодинамическое моделирование на основе принципов локального и частичного равновесий с включением элементов динамики в виде конкретных гидродинамических построений позволяет добиться значительного эффекта при исследовании процессов становления и развития палеогидротермальных рудообразующих систем. На примере двух типов моделей уранового рудообразования рассмотрим действие гидродинамических геохимических барьеров [35]

Модели первого типа, описывающие процессы рудообразования в фильтрационно-неоднородной, но химически одинаковой вмещающей среде. Месторождение Чаули U-Мо рудной формации, детально изученное [18, 19], было принято нами в качестве представительного объекта для моделирования. К объектам такого типа относятся многие месторождения, формировавшиеся в континентальных вулcano-тектонических депрессиях. В разрезе месторождения фиксируются три ритма вертикальной зональности в каждом из которых разобщены уровни аргиллизации липарита и уровни формирования богатых жильных руд. Рудообразование происходило в практически изотермических условиях (150°C). Фактические данные свидетельствуют о связи рудообразования с фильтрационными свойствами среды. Реконструкция пространственной структуры строения палеогидротермального потока [19] показала, что в нижней части разреза течение гидротерм разветвлялось: одна часть растворов продолжала движение по секущей трещинной зоне, другая уходила в поровое пространство вмещающих пород. На верхних горизонтах месторождения наблюдалась обратная картина. Эффекты растекания и стягивания растворов проявляются на уровне каждой из трех рудовмещающих толщ, отражая контрастным характер изменения проницаемости пород по разрезу. Это явление получило название *автосмещение*. Была установлена корреляция

уровней образования богатых руд и уровней гидродинамического стягивания потоков.

Геологическое строение условного месторождения показано на рис. 4.7. Гидродинамические условия рудообразования предопределены структурой месторождения, которая вызывает самоорганизацию в восходящем потоке гидротерм трех ритмов автосмещения. Состав вмещающих пород взят одинаковым для всех горизонтов разреза: туф кварцевого порфира месторождения Чаули. Кларковые для него содержания U и Pb составляют $5 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-3}\%$. Состав исходного раствора, поступающего снизу в область рудообразования, задан исходя из существующих представлений о химическом составе низко- и среднетемпературных гидротерм. Валовые концентрации m (моль/кг H_2O) заданных его компонентов: H_2CO_3 – 1,0; NaCl и $CaCl_2$ – 0,1; KCl и H_2S – 0,01 m . Представляется маловероятным, чтобы этот раствор не реагировал бы с породами хотя бы по стенкам трещин. Такой раствор, именуемый далее раствором А (см. рис. 4.7), с несколько изменившимися концентрациями почти всех заданных компонентов, принят исходным для модели. *Раствор А* безруден (хотя насыщен по UO_2 и PbS, но имеет очень низкие концентрации рудных элементов) $pH = 3,38$ и $Eh = -0,168$ В.

Механизм автосмещения послужил основой для создания термодинамических моделей рудообразования в фильтрационно-неоднородных средах в условиях близких к изотермическим

Расчеты проведены методом проточных ступенчатых реакторов по программе GIBBS [36, 364] при $150^\circ C$. Гетерофазная 14-компонентная система (H, O, K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Si, C, Cl, U, Pb, S) описана 69 частицами раствора и 36 минералами. Чтобы частные особенности не заслонили собой принципиальные закономерности моделируемого рудообразования, мы исследуем его на схематизированном разрезе сохраняющем узнаваемые черты многих реальных низко- и среднетемпературных месторождений.

В нижних частях ритмов моделируется образование инфильтрационных ореолов выщелачивания липарита и изменение состава равновесного раствора. В верхних частях ритмов моделируются взаимодействия трещинной и поровой составляющих единого потока, при котором образуется минеральный осадок в трещинных полостях и формируется раствор, поступающий в следующий ритм

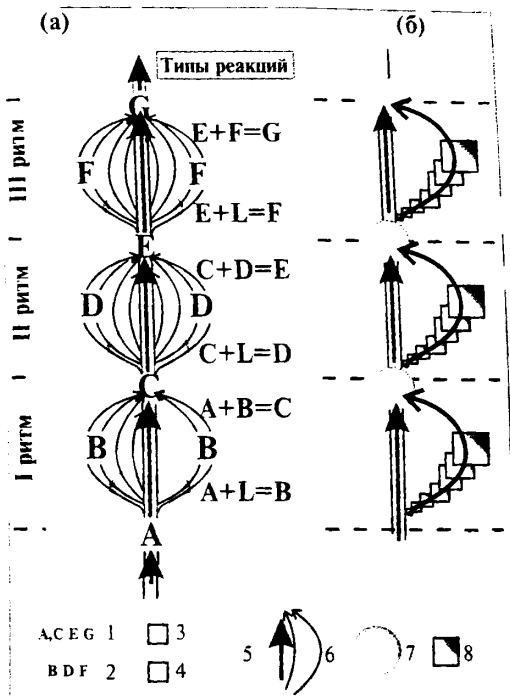


Рис. 4.7. Разрез условного месторождения, гидродинамическая структура восходящего потока растворов и схема равновесно-динамического моделирования: а – структура потока, типы реакций при взаимодействии трещинных растворов (А, С, Е, G) и липарита (L), трещинных и поровых растворов (В, D, F); б – схема проведения расчетов при моделировании.

1 – трещинные растворы; 2 – поровые растворы; 3 – малопроницаемые лавы липарита; 4 – высокопроницаемые туфы липарита; 5 – ореолы кислотного выщелачивания пород; 6 – линии тока растворов; 7 – зона смещения растворов; 8 – ступенчатые реакторы модели

Метасоматическая зональность ореолов, полученная при моделировании, представлена в первом ритме аргиллизитами, во втором и третьем – кварц-серицитовыми метасоматитами. Изменяя липарит, раствор последовательно изменяет свой состав. Выйдя за внешний фронт ореола аргиллизации он приобретает новый состав – *раствор В*, равновесный с практически неизмененным липаритом. Раствор *В* имеет щелочную реакцию ($\text{pH} = 7,2$) и содержит иное количество всех компонентов. Концентрация Pb в нем возросла на 4 порядка, а U – на 5 ($n \cdot 10^{-6} \text{ м}$ для U и $n \cdot 10^{-5} \text{ м}$ для Pb) (табл. 4.10). Поровая составляющая потока гидротерм становится *рудонесной*. Возвращение раствора *В* в трещинную зону и смешение его с раствором А формирует в верхней части ритма автосмещения сосредоточенный поток нового раствора С и ведет к образованию кальцит-настуран-галенитовой жилы выполнения. U и Pb осаждаются практически полностью (табл. 4.11). Во II и III ритмах повторяются все события первого.

По модели получены результаты трёх миграционных циклов рудных элементов. Каждый цикл начинается с извлечения из липарита U и Pb поровыми растворами и заканчивается осаждением металлов в жилах выполнения. В представленной модели отлагается до 1 мг UO_2 и до 9 мг PbS на 1 литр раствора смешения в каждом миграционном цикле (рис. 4.8). Сколько бы времени ни продолжалось движение через разрез восходящего потока исходно безрудных растворов неизменного состава, столько же времени идет и разрастание ореолов выщелачивания пород, насыщение поровых составляющих этого потока U и Pb, перенос металлов в ограниченные отрезки трещинных зон и осаждение в них вместе с кальцитом. Таким образом, в модели воспроизведен “в чистом виде” процесс формирования гидротермальных жильных руд за счет металлов вмещающих пород [15].

Главные изменения в трещинной составляющей потока происходят на *гидродинамических барьерах*, где смешивается основное количество трещинных и поровых растворов. Эта область занимает около 30% трещинного канала. Здесь резко изменяются pH, Eh растворов, концентрации многих компонентов (Ca, CO_2 , Na), отлагается главная масса рудного вещества, т. е. происходит концентрирование металлов в локальных объемах рудовмещающих трещинных структур

Таблица 4 10

Валовые концентрации компонентов (моль/кг H₂O) в растворах А–Г базовой модели

Компонент	А	В	С	Д	Е	Ф	Г
K	1,162e-2	5,718e-2	3,455e-2	5,685e-2	4,570e 2	5,626e 2	5 098e-2
Na	1,007e-1	3,532e-1	2,269e-1	3,500e-1	2,885e-1	3,475e-1	3,180e-1
Ca	1,001e-1	3,351e-5	3,337e-2	3,385e-5	5,042e-3	3,445e-5	9,336e-4
Mg	1,000e-4	1,120e-5	5,560e-5	1,133e-5	3,347e-5	1,160e-5	2,253e-5
Al	2,190e-6	9,447e-7	4,665e-7	9,055e-7	2,835e-7	8,644e 7	2,614e-7
Si	2,292e-3	2,322e-3	2,271e-3	2,251e-3	2,227e-3	2,180e-3	2,172e-3
Fe	5,013e-8	6,669e-8	4,611e-10	6,486e-8	2,317e-10	6,265e-8	1,453e-10
CO ₂	1,000	0,1123	0,5394	0,1085	0,3123	0,1043	0,2067
Cl	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
S (общая)	8,940e-3	3,751e-4	4,621e-3	2,298e-4	2,390e-3	5,763e-4	1,449e-3
S(II)	8,940e-3	n.e-32	4,520e-3	n.e-32	2,290e-3	n.e-32	1,140e-3
Pb	5,490e-9	7,290e-5	8,807e-11	7,059e-5	2,254e-11	6,818e-5	1,373e-11
U	7,653e-13	7,603e-6	1,057e-12	7,189e-6	5,082e-13	6,698e-6	5,359e-13
pH	3,378	7,217	4,882	7,212	5,437	7,204	5,952
Eh	-0,168	-0,173	-0,241	0 172	0 294	-0 172	0,342

Таблица 4 11

Твердые фазы в жилах выполнения при разных пропорциях смешения трещинных и поровых составляющих гидротермального потока в I–III ритмах автосмещения

Минерал	I ритм					II ритм	III ритм
	$\frac{A}{B} = \frac{8}{2}$	$\frac{A}{B} = \frac{6}{4}$	$\frac{A}{B} = \frac{1}{1}$	$\frac{A}{B} = \frac{4}{6}$	$\frac{A}{B} = \frac{2}{8}$	$\frac{C}{D} = \frac{1}{1}$	$\frac{E}{F} = \frac{1}{1}$
Кальцит	98,60** (344,11)	99,24 (1259,44)	99,29 (1671,50)	99,29 (1997,25)	98,93 (1769,32)	99,02 (1116,90)	93,62 (160,59)
Галенит	1,00 (3,49)	0,55 (6,98)	0,52 (8,72)	0,52 (10,46)	0,78 (13,95)	0,72 (8,44)	4,75 (8,15)
Настуран	0,12 (0,41)	0,06 (0,82)	0,06 (1,03)	0,06 (1,23)	0,09 (1,64)	0,08 (0,97)	0,53 (0,90)
Кварц	0,12 (0,80)	0,13 (1,65)	0,12 (2,06)	0,12 (2,41)	0,19 (3,39)	0,17 (2,00)	1,07 (1,83)
Каолинит	0,05 (0,17)						
Мусковит		0,01 (0,12)	0,01 (0,17)	0,01 (0,20)	0,01 (0,18)	сл (0,08)	сл (0,04)
Пирит	сл	сл	сл	сл	сл.	сл.	сл
Сумма	100 (348,98)	100 (1269,01)	100 (1683,48)	100 (2001,55)	100 (1778,48)	100 (1178,3)	100 (171,5)
pH	4,602	4,767	4,882	5,041	5,651	5,437	5,952

* Пропорции смешения трещинных и поровых растворов.

**Содержание минерала, мас.%. В скобках – удельный выход минерала в мг кг H₂O раствора А

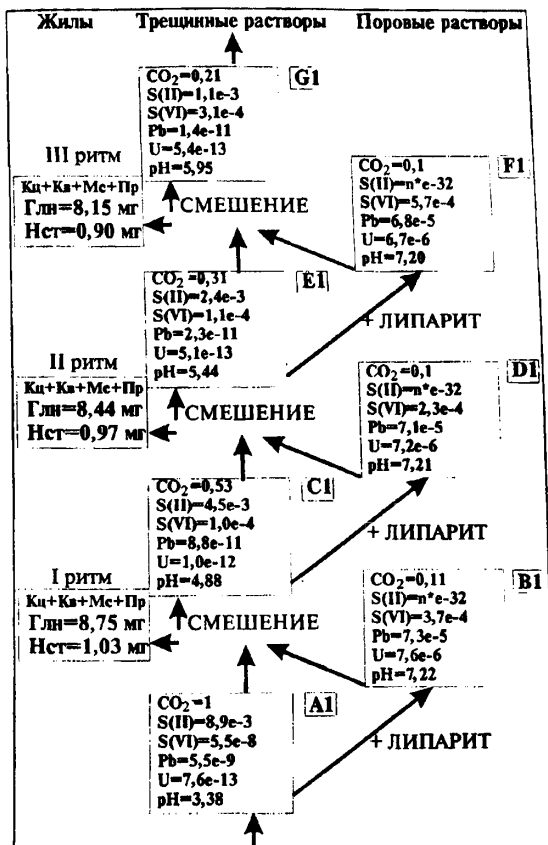


Рис. 4.8. Схема поведения U , Pb , S и CO_2 в процессах изменения пород и образования рудных жил (при смешении растворов $A+B$, $C+D$, $E+F$). Содержание галенита и настурана в жилах дано в мг/кг H_2O раствора А. Минералы: Кц – кальцит, Кв – кварц, Мс – мусковит, Пр – пирит, Глн – галенит и Нст – настуран

Несмотря на качественное соответствие результатов моделирования природному прототипу месторождения, в рамках модели автосмещения не рассматривался потенциально более значимый для рудообразования процесс смешения генетически разных растворов. В работе [173] построены численные гидродинамические модели взаимодействия разломного и послойного потоков растворов и показано, что наиболее благоприятной для проявления реакций типа “раствор-раствор” является гидродинамическая ситуация, при которой имеется замкнутый ритм автосмещения, фокусирующий над собой смешение восходящих по разлому растворов с растворами латерального потока поровых растворов липарита дренируемого тектоническим разрывом. Если масштабы рудоотложения прямо зависят от массы притекающих в разлом пластовых растворов (типа *растворов В* наших моделей), то максимальная концентрация жильных руд будет приурочена к участку трещинной зоны под подошвой малопроницаемых горизонтов; менее богатые руды возникнут ниже на участке, где в разлом возвращаются растворы автосмещения. В нижней половине пласта около разлома могут образовываться бедные вкрапленные руды. Для такой гидродинамической схемы нет необходимости строить модели, поскольку большинство геохимических следствий очевидно из расчетов, уже проведенных нами при исследовании модели автосмещения.

Построенную модель рудообразования можно использовать для анализа влияния различных изменений в системе на рудообразование. Влияние составов исходных растворов было рассмотрено по результатам нескольких серий дополнительных моделей (изменение концентраций H_2CO_3 от 3 до 0,01 *т*, $CaCl_2$ от 0,1 до 0,001 *т* H_2S от 0,1 до 0,00001 *т*). В этих моделях выявляются два принципиально разных фактора разделения рассеянных в породе рудных элементов в гидротермальном процессе: или “неизвлечение” одних при выщелачивании других, или “неосаждение” одних (при наличии их в растворе), при выходе в осадок других. Получен ряд жильных парагенезисов, реально встречающихся в природе, и установлены возможные причины смены парагенезисов [35].

Формирование первичных околожильных ореолов перераспределения металлов и их структура моделировались в серии специальных задач [16] В околожильном пространстве отчетливо вы-

деляются четыре последовательные области разного распределения U и Pb. В *первой области* – у стенок трещинного канала образуется кварц-каолинит-пиритовый агрегат. Вся масса U и Pb остается в твердой фазе. Во *вторую область* поступает раствор, в котором большая часть исходного H_2S израсходована на образование пирита, а остальная часть окислена до сульфата. Кислая реакция раствора постепенно сменяется на щелочную. Падает концентрация уголекислоты. Суммарное воздействие этих факторов приводит к полному растворению U и Pb липарита. Концентрация металлов в растворе растет и достигает максимумов на внешних границах второй области. В *третьей области* образуются надфоновые содержания U и Pb в твердой фазе. Здесь содержание урана достигает 6,5 кларков концентрации или 0,0035 мас.% UO_2 . Практически это бедные вкрапленные руды. В *четвертой области* липарит и состав равновесного с ним раствора перестают испытывать изменения. Содержание U в твердой фазе остается равным кларку, а концентрация его в растворе – на уровне $n \cdot 10^{-6} m$. Аналогична картина и для Pb. Осаждение надфоновых количеств U и Pb растворами служит заметным вкладом в общую продуктивность моделируемого процесса рудообразования.

Геохимические закономерности выявленные моделью первого типа.

1. Впервые на уровне физико-химического моделирования доказана *геохимическая роль гидродинамических барьеров*. Формирование таких барьеров связано со свойственной всем природным объектам фильтрационной неоднородностью геологической среды, поэтому их роль также практически универсальна.

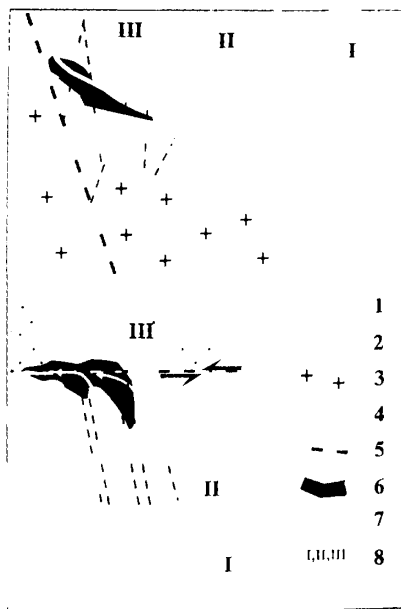
2. Моделирование показало, что механизм автосмещения способен обеспечить три условия, необходимые для образования рудных тел из рассеянных металлов вмещающей среды: извлечение рудных элементов из больших объемов пород, направление фактически в “точку” миграции собранных растворами металлов и концентрированное (в ряде случаев селективное) осаждение металлов именно в этой “точке”. Этот процесс может эффективно происходить в изотермических условиях и без изменения состава безрудного раствора, поступающего в гидротермальную систему.

3. Пространственная неравномерность развития сингенетических жильных парагенезисов и околожильных метасоматитов яв

тяется естественным результатом автосмещения гидротермальных потоков.

4. В околожильных ореолах формируется несколько областей разного поведения металлов: полного выщелачивания, переотложения в твердую фазу, ненарушенных фоновых содержаний в неизменной вмещающей породе. Рудоносность поровых растворов не зависит от типа перераспределения рудных элементов в околожильном ореоле и определяются только характеристиками самих растворов

Модели второго типа, описывающие процессы рудообразования при смешении термальных растворов, фильтровавшихся по породам контрастно-различного состава. Последние два десятилетия ознаменовались открытием крупных и крупнейших урановых месторождений на архейских щитах Австралии и Канады. Эти месторождения по геологическому положению отнесены к так на



зываемой “формации несогласия”. Для месторождения данного типа характерной чертой является переслаивание контрастно различающихся по составу пород: кислых и основных гнейсов и сланцев графит- и пиритсодержащих сланцев и т. д.

Если создавались условия для фильтрации растворов через метаморфические толщи, то она реализовывалась в форме несмешивающихся потоков, движущихся в одних и тех же или близких условиях по разным горизонтам метаморфических пород. Тогда крупные, поперечные по отношению к вектору движения потоков, структурные элементы (поверхности стратиграфического несогласия зоны разломов) создавали условия для их взаимодействия. Объектом моделирования стало исследование возможностей массообмена и рудоотложения в подобных гидротермальных системах [17, 378]. На рис. 4.9 приведена принципиальная схема модели второго типа. Принимается, что один и тот же исходный раствор фильтруется изолированно по двум горизонтам метаморфических пород и взаимодействует с ними. Один из горизонтов представлен черными углеродсодержащими сланцами, другой – лейкократовыми безуглеродистыми метаморфитами. Прореагировав каждый со “своей” породой, оба потока растворов смешиваются в зоне секущих нарушений и осаждают за счет реакции друг с другом свой минеральный груз. В моделях изучены различные составы пород и исходных растворов.

Главные черты составов поровых растворов равновесных с черными сланцами – это высокие концентрации H_2S (до $n \cdot 10^{-3} m$), CH_4 (до $n \cdot 10^{-4} m$) и H (до $n \cdot 10^{-7} m$) которые могут являться восстано-

Рис. 4.9. Принципиальная схема моделируемого рудообразования (верхняя схема – прообраз жильного месторождения; нижняя схема – прообраз месторождения несогласия).

1 – лейкократовые метаморфические породы гранитоидного состава; 2 – метаморфические черные сланцы, часто сопровождающиеся послойными (межформационными) нарушениями; 3 – граниты; 4 – перекрывающие породы, отделенные от нижележащих пород поверхностью стратиграфического несогласия; 5 – региональное секущее (дренирующее) нарушение системы оперяющих его трещинных зон; 6 – рудные тела, образующиеся в зоне смешения растворов; 7 – направление фильтрации растворов; 8 – области модели, различающиеся по типу массообмена (последовательные ступени моделируемого процесса): I – область реакций исходного раствора с породами; II – область фильтрации; III – область смешения растворов

телями и осадителями урана. Из черных сланцев U и Pb растворами практически не выщелачиваются. Составы поровых растворов равновесные с лейкократовой безуглеродистой породой по концентрациям многих компонентов близки к поровым растворам черных сланцев, но в них отсутствует метан и сульфидная сера. Главное, что эти растворы обогащаются U и Pb, т. е. становятся рудоносными

Смешение потоков поровых растворов в секущих нарушениях приводит к отложению настурана и галенита, образующихся за счет реакций только между этими растворами. Именно настуран и галенит составляют главную массу осадка (рис. 4.10). При смешении порового раствора лейкократовых пород с минимальным количеством порового раствора из черных сланцев осаждается практически один настуран.

Для осаждения галенита не хватает сульфидной серы. Максимальный удельный выход настурана достигает 6 мг/кг H_2O , галенита – 19 мг. Это говорит о высокой потенциальной продуктивности данных гидротермальных систем. При изменении режима фильтрации (с порододоминирующего на флюидодоминирующий) выпадает большое количество карбонатов и это приводит к разубоживанию руд.

Геохимические закономерности выявленные моделью второго типа.

1 Установлено, что рассмотренные гидротермальные системы могут осаждать в рудовмещающих структурах только рудные минералы и формировать богатые руды. Хорошо известные “монометальные” U руды могли формироваться подобным образом. За счет смешения таких растворов могут образовываться и жильные рудные тела.

2. В моделях и, вероятно, при образовании многих месторождений типа несогласия действует *подвижный барьер гидродинамической природы – восстановитель урана* и роль его выполняет H_2S (или CH_4) поровых растворов черных сланцев. Смешение их с металлоносными растворами может происходить на том или ином удалении от главных структур, пересекающих трассы движения поровых потоков, что действительно и наблюдается в природе.

3. Смена рудных парагенезисов регулируется (при неизменных условиях) гидродинамическими причинами изменениями пропорций смешения поровых растворов.

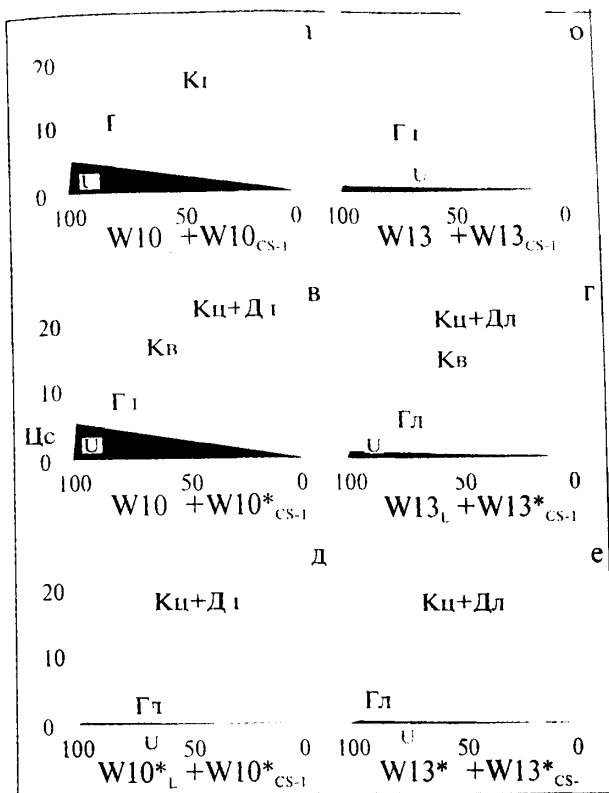


Рис. 4.10. Парагенезисы твердых фаз, образующихся при смешении поровых растворов из лейкократовой породы (L) и черного сланца (CS-1), в зависимости от пропорций смешивающихся растворов:

по оси абсцисс – процент в смеси порового раствора, поступающего из лейкократовой породы, по оси ординат – удельный выход твердых фаз (мг/кг H_2O). Цс – церуссит. Звездочкой обозначены растворы, полученные при других отношениях породе/вода

4 В гидротермальных системах, подобным данным моделям общее время рудообразования не лимитировано продолжительностью тех или иных быстротекущих геологических процессов и может растягиваться на значительные интервалы геологического времени, если существуют возобновляемые ресурсы флюидов и долгоживущая региональная тепловая аномалия.

4 5 КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ГРУНТОВОЙ ТОЛЩИ КАК ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА

Учение о геохимических барьерах, разработанное А. И. Перельманом, послужило началом развития на геологическом факультете МГУ научного направления, связанного с разработкой способа защиты подземных вод от загрязнения в районах складирования токсичных промышленных отходов.

Участки складирования отходов оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду, в том числе и на один из ее важнейших компонентов – подземные воды, являющиеся во многих районах единственным источником питьевого водоснабжения. Жидкая фаза отходов горнодобывающей, горноперерабатывающей, химической, золотоизвлекающей и других видов промышленности может содержать такие потенциальные загрязнители подземных вод, как Pb, Cu, Zn, Cd, Ni, Cr, Mn, Co, As, Se, V, F и другие токсиканты, которые иногда в десятки раз превышают ПДК. В результате инфильтрации жидкой фазы через грунтовое основание места складирования может происходить загрязнение подземных вод. При этом установлено, что грунтовая толща зоны аэрации в основании проектируемого места складирования отходов может, в зависимости от ее вещественного состава, рассматриваться в качестве геохимического барьера на пути распространения токсикантов. В зависимости от поглощающей способности грунта в отношении тех или иных токсикантов она может снизить интенсивность загрязнения подземных вод, либо полностью его исключить на весь период эксплуатации участка складирования отходов.

Комплекс теоретических и экспериментальных исследований, разработанный инженерами-геологами, грунтоведами, гидрогеологами, геохимиками и математиками МГУ, позволяет осуществить количественную оценку грунтовой толщи зоны аэрации как геохи

мического барьера на пути распространения токсикантов. Конечным результатом такой оценки, который может использоваться на практике, является расчет предельно допустимого времени эксплуатации участка складирования отходов при заданной техногенной нагрузке, под которой понимается состав и концентрация сбрасываемых токсикантов и их объемы. Под предельно допустимым временем $T_{пр}$ эксплуатации понимается время, в течение которого произойдет полное поглощение токсикантов грунтовой толщей зоны аэрации и ни один из присутствующих в отходах загрязнителей не достигнет водоносного горизонта.

4 5 1 Изучение поглощающих свойств грунтов

Изучение поглощающей способности глинистого грунта в отношении токсикантов, содержащихся в отходах, в зависимости от поставленных задач, может проводиться в статических или динамических условиях [285]. Исследования проводятся с применением жидкой фазы стоков объекта или на растворах, моделирующих их химический состав.

Статические условия. Определение поглощающей способности в статическом режиме может проводиться в двух вариантах:

- путем получения изотерм сорбции с растворами элемента загрязнителя различной концентрации;
- при многократной смене раствора (жидкой фазы стоков) контактирующего с одной и той же навеской грунта.

Первый вариант предпочтительней из-за быстроты получения результатов. Данные по поглощающей способности, полученные в статических условиях, являются ориентировочными, так как в эксперименте используется грунт нарушенной структуры. Величина поглощающей способности элемента N_c , полученная в таких экспериментах, используется при ориентировочной оценке экранирующей способности грунтовой толщи.

Динамические условия. При определении поглощающей способности грунта в динамических условиях раствор исследуемого элемента фильтруется через образец грунта ненарушенной или нарушенной структуры. На выходе отбираются последовательные пробы инфильтрата, в которых определяется концентрация токсиканта. Кривые зависимости относительной концентрации элемента от объема профильтровавшегося раствора (или времени), так

называемые “выходные кривые” являются основой для последующих расчетов и прогнозного моделирования. Обязательным условием при проведении экспериментов в динамике является постоянная скорость фильтрации исследуемого раствора через образец. В таком случае выходные кривые могут использоваться для последующего математического моделирования процесса массопереноса в грунте.

По результатам экспериментов в динамике определяют поглощающую способность грунта в отношении элемента-загрязнителя (N_d), а также рассчитывают миграционные параметры процесса массопереноса. Эти параметры позволяют более достоверно оценить грунтовую толщу и могут быть использованы при составлении ориентировочных и относительно точных количественных прогнозов

4 5 2 Оценка предельного времени работы грунтовой толщи как геохимического барьера

Полученные в результате лабораторных экспериментов данные о поглощающих свойствах грунтов, слагающих грунтовую толщу зоны аэрации, используются при расчете времени службы ее как геохимического барьера в отношении присутствующих в отходах загрязнителей. При этом необходимо учитывать техногенную нагрузку на толщу – объем сброса отходов и концентрацию токсичных элементов.

Оценка предельного времени эксплуатации участка складирования отходов может быть выполнена на трех уровнях по степени точности

- используются данные о поглощающей способности грунта, полученные в статических условиях;
- используются данные о поглощающей способности грунта, полученные на образцах ненарушенной структуры в динамических условиях;
- используются миграционные параметры, полученные при обработке “выходных кривых” изменения концентрации от времени по результатам экспериментов в динамическом режиме

Предельно допустимое время эксплуатации объекта T в первых двух вариантах определяется по формуле:

$$T_{np} = Nm S/cv, \quad (4.2)$$

где m – мощность грунтового слоя, м; c – концентрация токсиканта в жидкой фазе отходов, г/м³; N_c – поглощающая способность грунта в отношении токсичного элемента, определенная в статическом или динамическом (N_d) режиме, г/м³; S – площадь хранилища отходов, м²; v – ежегодный (ежесуточный) сброс стоков, м³/год, сут.

По сути, это время “сработки” емкости поглощения грунтовой толщи по данному элементу, или время достижения элементом уровня грунтовых вод.

При этом расчет времени достижения уровня грунтовых вод производится для всех токсичных элементов, присутствующих в жидкой фазе отходов, а предельное время эксплуатации объекта устанавливается по мобильному элементу, который представляет наибольшую угрозу для загрязнения подземных вод (наименьшая величина поглощающей способности N и высокая концентрация элемента в отходах).

Первый уровень исследований. При расчете T_{np} используется величина поглощающей способности N_c , полученная в статических условиях, когда раствор взаимодействует с грунтом нарушенной структуры, что обеспечивает контакт раствора со всей поверхностью частиц. Полученные при этом величины поглощающей способности характеризуют максимальную возможность поглощения токсичного элемента грунтом. Именно этот фактор (идеальные условия для взаимодействия грунта с раствором) в статических условиях определяет приближенность расчёта величины поглощающей способности грунта и всех последующих расчетов допустимой техногенной нагрузки на грунтовую толщу.

Второй уровень исследований. Оценка более приближена к естественным условиям взаимодействия потока загрязненных вод с грунтовой толщей в связи с тем, что этот вариант расчета T_{np} использует величину поглощающей способности, установленную по лабораторным исследованиям грунта в динамических условиях N_d . В грунтах с ненарушенной структурой поверхность частиц, входящих в контакт с раствором, значительно меньше их общей поверхности, что объясняется наличием связанной воды заземленного воздуха и агрегированным состоянием грунта. Поэтому поглощаю-

щая способность грунтов в динамике, как правило, несколько ниже величин, полученных для этих грунтов в статических условиях.

Следует отметить, что первые два варианта расчета $T_{\text{пр}}$ предполагают поршневой вариант распространения фронта загрязнения, что в действительности будет нарушаться влиянием особенностей миграции элемента в грунтах естественной структуры.

Третий уровень исследований даст более точную количественную оценку экранирующей способности грунтовой толщи в основании объекта выполняется с учетом значений миграционных параметров которые рассчитывают по выходным кривым изменения концентрации во времени полученным в экспериментах в динамическом режиме.

В ходе исследований установлено, что при описании процесса массопереноса токсиканта в глинистом грунте необходимая степень достоверности соблюдается при использовании системы уравнений и граничных условий, соответствующих микродисперсионной математической модели массопереноса [426]

$$n \frac{dc(x,t)}{dt} = D \frac{d^2c(x,t)}{dx^2} - v \frac{dc(x,t)}{dx} \quad (4.3)$$

где t – время, $t > 0$; x – расстояние вдоль пути фильтрации $0 < x < \infty$

Начальное условие: $c(x, 0) = c^0$ – фоновая концентрация

Граничные условия:

$c(0, t) = c_0$ – исходная концентрация в точке $x=0$;

$c(\infty, t) = c^0$ – исходная концентрация в точке $x=\infty$,

где n – эффективная пористость D – коэффициент микродисперсии, v – скорость фильтрации n и D – миграционные параметры характеризующие процесс миграции элемента в грунте.

Для решения данной системы используется интегральное преобразование Лапласа-Карсона, которое задается в виде

$$c = \int_0^{\infty} c(t) \exp(-pt) dt \quad (4.4)$$

где p – параметр преобразования

Решение имеет вид

$$c(x,t) = \frac{c(x,t) - c_0}{c^0 - c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \xi + \exp(Pe) \operatorname{erfc} \sqrt{\xi^2 + Pe} \quad (4.5)$$

где: $\xi = \frac{nx - vt}{2\sqrt{Dnt}}$ – число Пекле $c(x, t)$ – относительная концентрация

$$c(x, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} \exp(-x^2) dx$$

В грунтовой толще зоны аэрации, представленной суглинистыми отложениями, формируются три области относительных концентраций загрязнителя: 1) $c = 1$; 2) $0 < c < 1$; 3) $c = 0$.

В этом случае второе слагаемое уравнения (4.5) стремится к 0 и правомочно использовать приближенное решение

$$c(x, t) = \frac{c(x, t) - c_0}{c^0 - c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(\xi) \quad (4.6)$$

Это решение при известных миграционных параметрах позволяет определить концентрацию загрязнителя в любой момент времени в любой точке порового пространства грунтовой толщи через которую фильтруется жидкая фаза отходов.

Решение (4.6) применяется для прогноза распространения элемента-загрязнителя в грунтовой толще зоны аэрации на основе определенных в лабораторных экспериментах миграционных параметров, в данном случае это параметры n и D .

Выходная кривая, или зависимость $c = f(t)$ определяется в лабораторных условиях на образцах грунта, отобранного в основании проектируемого места складирования отходов. Схема выполнения экспериментов и используемое оборудование описаны в [245]. Для определения миграционных параметров можно воспользоваться графоаналитическим методом, который заключается в следующем.

Имея выходную кривую в виде точек $c(t)$, необходимо каждому значению концентрации поставить в соответствие значение x

$$\xi = \operatorname{inferfc}(2c) \quad (4.7)$$

где $\operatorname{inferfc}$ – функция, обратная erfc .

Преобразуя выражение для ξ , получим уравнение прямой линии (рис. 4.11).

Определив, например, методом наименьших квадратов, параметры прямой, проходящей через экспериментальные точки в ко-

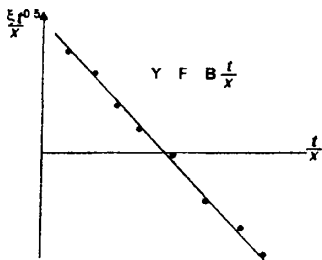


Рис. 4.11. Распределение токсикантов в грунтовых толщах с разной поглощающей способностью через 20 лет

ординатах $\frac{\xi t^0.5}{x}$, $\frac{t}{x}$ можно вычислить искомые значения миграционных параметров

$$n = \frac{Av}{B} \quad D = \frac{n}{4A^2}$$

Таким образом, в прогнозных расчетах представляется возможным применять решение уравнения микродисперсии вида

$$c = 0.5 \operatorname{erfc} \xi \quad \xi = \frac{vt - nx}{2\sqrt{Dnt}} \quad (4.8)$$

где: n — эффективная пористость; D — эффективный коэффициент дисперсии; v — скорость фильтрации; t — время движения раствора; x — расстояние (мощность).

Получив миграционные параметры n и D , и используя уравнение (4.6), можно перейти к прогнозу распространения токсикантов в пределах грунтовой толщи зоны аэрации на заданный период эксплуатации места складирования отходов. На рис. 4.12 представлены два результата такого прогнозирования. Здесь можно видеть изменение относительной концентрации токсикантов, присутствующих в жидкой фазе отходов, которая фильтруется через грунтовую толщу, перекрывающую первый водоносный горизонт

Характер распространения токсикантов (рис. 4.12б) соответствует случаю, когда все потенциальные загрязнители остаются в пределах грунтовой толщи зоны аэрации. Таким образом, в результате процесса поглощения загрязнителей грунтами они не представляют угрозы для подземных вод на заданный период эксплуатации места складирования отходов.

Другой вывод: относительная концентрация M_n в поровом пространстве грунта, перекрывающего водоносный горизонт, близка к исходной, т. е. к 1,0 (рис. 4.12а). Это означает, что инфильтрат (жидкая фаза отходов), поступающий в водоносный горизонт, является

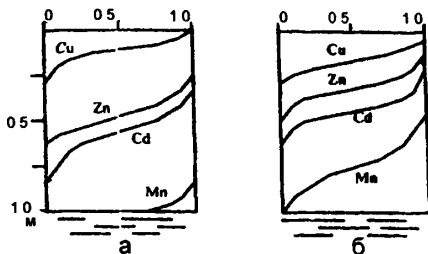


Рис. 4.12. Распределение токсикантов в грунтовых толщах с разной поглощающей способностью через 20 лет

загрязнителем. Грунтовая толща, перекрывающая водоносный горизонт, на рассматриваемый момент времени исчерпала свою поглощающую способность в отношении марганца.

Марганец активно мигрирует в грунтовой толще зоны аэрации и первым достигает уровня грунтовых вод (рис. 4.12б). Именно этот загрязнитель определяет предельное время эксплуатации места складирования, в течение которого не будет происходить загрязнения подземных вод. Определив миграционные параметры расчет T_{np} производится по формуле:

$$T_{np} = \frac{n}{v^2} (2\xi^2 D + mv - 2\xi \sqrt{\xi^2 D + Dvm}), \quad (4.9)$$

где t , – осредненное значение предельно допустимой концентрации загрязнителя на верхней границе водоносного горизонта.

$\xi = \inf \operatorname{erfc} \left(\frac{2ПДК_m}{C_o} \right)$ причем ПДК – предельно допустимая концентрация, элемента, а C_o – исходная концентрация его на верхней границе зоны аэрации, т. е. в жидкой фазе отходов.

Расчет T_{np} с использованием решения микродисперсионной модели показал что оно значительно меньше, чем T_{np} , рассчитанное по двум другим вариантам. Поэтому для ответственных объектов необходимо использовать третий, более точный вариант количественной оценки грунтовой толщ.

4 5 3 Оценка экранирующей способности грунтовой толщи в основании накопителя золошлаковых отходов (на примере Артемовской котельной)

Примером реализации вышеизложенного подхода к количественной оценке геохимического барьера могут служить работы, проведенные в районе проектируемого накопителя золошлаковых отходов Артемовской котельной (г. Артемовск, Урал).

Специальное инженерно-геологическое районирование. Для количественной оценки грунтовой толщи зоны аэрации как геохимического барьера в основании проектируемого участка складирования отходов должен быть выполнен комплекс полевых и лабораторных работ. На первом этапе исследований проводится анализ материалов стандартных геологических, инженерно-геологических и гидрогеологических изысканий, на основании которых грунтовая толща зоны аэрации на территории проектируемого хранилища отходов подразделяется на квазиоднородные участки по генезису, набору литологических разностей, составу и строению. В пределах каждого выделенного участка слагающие его литологические разности зоны аэрации могут отличаться только мощностью.

Для выполнения такой работы необходимо, прежде всего, иметь карты четвертичных отложений, гидрогеологических условий и карту, отражающую литологический состав пород масштаба не менее 1:25 000. Эти исходные материалы являются основой для назначения разведочных скважин на территории проектируемого места складирования отходов.

Количество скважин определяется необходимостью решения следующих задач

1. На территории проектируемого места складирования должны быть выявлены все литологические разности, слагающие зону аэрации.

2. По каждой литологической разности необходимо иметь данные об изменении ее мощности в пределах территории проектируемого места складирования.

3. Из всех литологических разностей должны быть отобраны образцы грунта для выполнения специальных исследований по поглощающим свойствам. Этому предшествует определение минерального и гранулометрического состава.

Решение первых двух задач позволяет построить карту специального инженерно-геологического районирования. Пример такой карты, выполненной по золоотвалу Артемовской котельной, показан на рис. 4.13, здесь же представлено строение грунтовой толщи зоны аэрации по четырем участкам, выделенным в пределах проектируемого места складирования отходов. Площадь планируемого золоотвала 30 га. Для уточнения геологического строения территории и отбора образцов всех литологических разностей, слагающих зону аэрации, было пробурено 25 скважин.

Изучение поглощающих свойств грунтов в отношении фтора. В настоящее время котельная работает на местных буланых углях. Отходы сбрасываются в виде суспензии с соотношением твердой и жидкой фаз в среднем 1:25. Потенциальным загрязнителем подземных вод здесь является фтор. Его концентрация в жидкой фазе пульпы 9,18 мг/л, что превышает в 6,1 раза ПДК для этого элемента в питьевых водах.

Поглощающие свойства грунтов изучались в динамических условиях с использованием раствора жидкой фазы отходов. На рис. 4.14 приведены выходные кривые, полученные для фтора при фильтрации жидкой фазы отходов через образцы литологических разностей, слагающих грунтовую толщу зоны аэрации.

На основании “выходных кривых” и использования графоаналитического метода были получены миграционные параметры n и D . Если обратиться к рис. 4.11, то можно видеть, что грунтовая толща зоны аэрации на каждом из четырех участков проектируемого места складирования отходов слагается двумя или тремя литологическими разностями, каждая из которых имеет свой характер “выходной кривой”, и соответственно, различные значения миграционных параметров.

Для многослойной грунтовой толщи решение имеет более сложный вид. При этом учитываются различные миграционные параметры, характеризующие процесс массопереноса в каждом слое. В настоящее время получены итерационные решения для двух- и трехслойной среды [245], которые апробированы на золоотвале Артемовской котельной.

Это позволило перейти к расчету $T_{пр}$ места складирования в течение которого грунтовая толща зоны аэрации будет полностью поглощать фтор и он не достигнет водоносного горизонта

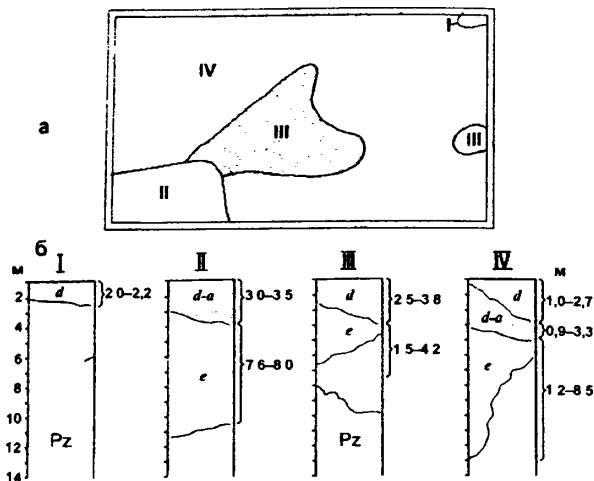


Рис. 4.13. Специальное инженерно-геологическое районирование территории золоотвала Артемовской котельной: а – карта инженерно-геологического районирования. I–IV – участки с различными типами строения зоны аэрации; б – литологические колонки участков I–IV. *d* – делювиальные отложения, *d-a* – делювиально-алювиальные отложения, *e* – элювиальные отложения, *Pz* – палеозойские гранодиориты

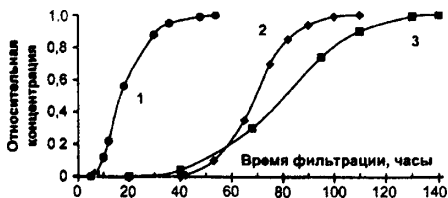
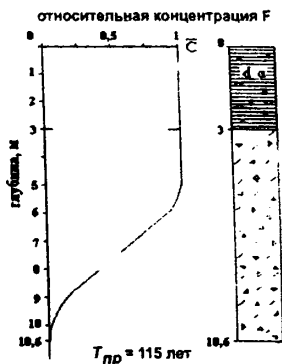


Рис. 4.14. Выходные кривые по фтору для различных литологических разностей. 1 – элювиальный суглинок; 2 – делювиальный суглинок; 3 – делювиально-алювиальный суглинок

УЧАСТОК I



УЧАСТОК II



УЧАСТОК III



УЧАСТОК IV



Рис. 4.15. Расчет предельно-допустимого времени эксплуатации золошлакоотвала Артемовской котельной

Расчет $T_{пр}$ для четырех участков проектируемого места складирования золошлаковых отходов Артемовской котельной показал, что наименее защищенным является участок I, но и здесь предельное время эксплуатации при заданной техногенной нагрузке составляет 42 года (рис 4.15). Планируемое время эксплуатации золоотвала по проекту составляет 10 лет, при этом грунтовая толща зоны аэрации в основании проектируемого золохранилища

обеспечит защиту подземных вод от загрязнения фтором и весь период эксплуатации.

Таким образом, использование представленной выше методики позволяет дать количественную оценку работы грунтовой толщи зоны аэрации в качестве геохимического барьера; на основании количественной оценки эффективности работы грунтовой толщи как геохимического барьера можно выбрать оптимальное место складирования отходов, где на заданный период его эксплуатации не потребуются выполнения мероприятий по защите подземных вод от загрязнения.

4 6 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МОНИТОРИНГА ДЛИТЕЛЬНОГО ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕСТНОСТИ

Для решения многих проблем загрязнения окружающей среды применяется обычно ограниченное число действительно важных факторов, определяющих уровень концентрации загрязняющих веществ. Усложнение моделей, описывающих распространение при месей, может вызвать нежелательные помехи в расчетах, если это не оправдано анализом имеющихся данных.

С учетом вышесказанного методами постановок обратных задач переноса примеси строятся модели локального и регионального аэрозольного загрязнения местности пылью, тяжелыми металлами, полиароматическими углеводородами, приводятся оценки их поступления в почву и в снежную толщу за длительные промежутки времени [148, 171, 187, 261–264, 267]. В основу таких моделей закладываются соответствующие свойства решений полуэмпирического уравнения турбулентной диффузии в слое перемешивания, позволяющие существенно снизить требования к входной метеорологической информации и заданию параметров источников аэрозольных выбросов в атмосферу. Применение математических методов планирования эксперимента позволяет оптимизировать размещение системы наблюдений, обеспечивающей максимальную точность оценивания параметров [148, 166, 171]. Апробация обсуждаемых моделей аэрозольного загрязнения местности проведена на ряде промышленных предприятий и городов Сибири.

Постановки обратных задач восстановления локального загрязнения местности.

Разовое загрязнение местности. Пусть процесс распространения примесей от стационарного источника высотой H описывается уравнением [32–43].

$$u(z) \frac{\partial q}{\partial x} - w \frac{\partial q}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} k(z) \frac{\partial q}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial y} v(z) \frac{\partial q}{\partial y} \quad (4.10)$$

с граничными условиями

$$k \frac{\partial q}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad q \Big|_{|\vec{x}| \rightarrow \infty} \rightarrow 0, \quad u q \Big|_{M \delta(y) \delta(z-H)} \quad (4.11)$$

где $\vec{x} = (x, y, z)$, ось x направлена по ветру, ось z вертикально вверх, $u(z)$ – скорость ветра, $k(z)$, $n(z)$ – коэффициенты вертикального и горизонтального турбулентного обмена, w – скорость гравитационного оседания частиц, M – интенсивность выброса, $d(y)$, $d(z-H)$ – дельта-функции.

Вводя обозначения $\theta = e^{3/2} q_{\max} x_{\max}^{3/2}$, $\theta_2 = \frac{3}{2} x_{\max}$, $\theta_3 = \frac{1}{4k_0}$ получим

$$q(x, \vec{\theta}) = \frac{\theta_1}{x^{3/2}} \exp \left(-\frac{\theta_2}{x} - \frac{\theta_3 y^2}{x} \right) \quad (4.12)$$

где $x_{\max}$ – точка максимальной приземной концентрации $q_{\max}$, k_0 – коэффициент поперечного расширения факела.

Под решением обратной задачи восстановления будем понимать оценки метода наименьших квадратов (МНК-оценки) для неизвестных параметров по данным наблюдений.

МНК-оценки определяют минимум функции

$$J_N(\vec{\theta}) = \sum_{k=1}^N \sigma_k^{-2} \left[r_k - q(x_k, \vec{\theta}) \right]^2 \quad (4.13)$$

где r_k – данные наблюдений в точке x_k , σ_k – дисперсия ошибок на наблюдений.

Для численного нахождения искомого вектора $\vec{\theta}$ применяются методы нелинейного программирования [332, 340]

В качестве примера проведем сопоставление данных наблюдений распределения концентрации SO_2 в окрестности Молдавской ТЭС [32] и результатов решения задачи (4.13), (4.14). Сравнения проводятся на удалениях от источника на 1, 2, 3, 4, 5,5 и 8,5 км для трех метеорологических ситуаций. Эффект осреднения наблюдений осевой концентрации примеси вследствие флуктуаций направления ветра учитывался путем умножения функции (4.4) на соотношение из работы [32]

$$f(x) = \frac{1}{\Phi_0} \sqrt{2k_0 / x} \quad (4.14)$$

где Φ_0 – дисперсия направления ветра за период времени забора проб.

Для выделения планов наблюдений, близких к оптимальным, были использованы соображения, изложенные в [32, 166], и соотношения (4.12), (4.14).

Для проведения оценивания осевых концентраций (т. е. $y = 0$) достаточно воспользоваться соотношениями типа (4.13) и (4.14). В табл. 4.12 приведены результаты расчетов и наблюдений при земной осевой концентрации SO_2 .

Длительное аэрозольное загрязнение окрестностей точечного источника. Рассмотрим построение функции регрессии, описывающей распределение плотности осадка аэрозольной примеси в окрестности стационарного точечного источника за длительный промежуток времени и содержащей сравнительно небольшое число параметров [148, 261, 262].

Для решения задачи реконструкции аэрозольного загрязнения сделаем следующие упрощающие предположения:

- выброс газоаэрозольной примеси происходит из стационарного источника;
- уровень загрязнения почвы и снега в определенной точке местности за длительный промежуток времени пропорционален повторяемости направлений ветра относительно источника за этот промежуток.

Поле плотности осадка p примеси определим по зависимости

$$p(r, \varphi) = \bar{c} \bar{q}(r, \varphi), \quad (4.15)$$

где r, φ – полярные координаты расчетной точки с началом в месте расположения источника $\bar{q}$ – средняя приземная концентрация

с параметр, характеризующий оседание примеси на подстилающую поверхность.

Согласно [177], поле $q(r, \varphi)$ осредненных за длительный период времени концентраций от точечного источника определяется по формуле:

$$q(r, \varphi) = q(r)g(\varphi) \int_{-\Delta}^{\Delta} e^{-\frac{r \sin^2 \psi}{4k_0}} d\psi \quad (4.16)$$

где $q(r)$ – осевая концентрация от точечного источника, $g(\varphi)$ – вероятность противоположного φ направления ветра, Δ – некоторый малый угол, характеризующий расширение факела в поперечном к ветру направлении, k_0 – параметр поперечного расширения факела

Таблица 4.12

Восстановленные (числитель) и измеренные (знаменатель) концентрации SO_2 для Молдавской ТЭС (мг/м^3)

Скорость ветра, м/с	Расстояние от источника, км						x_{max} м
	1	2	3	4	5,5	8,5	
2	$\frac{0,03}{0,08}$	$\frac{0,18}{0,18^*}$	$\frac{0,22}{0,23}$	$\frac{0,21}{0,22}$	$\frac{0,17}{0,17^*}$	$\frac{0,11}{0,08}$	3089
4	$\frac{0,04}{0,09}$	$\frac{0,18}{0,18^*}$	$\frac{0,22}{0,20}$	$\frac{0,20}{0,20^*}$	$\frac{0,16}{0,15}$	$\frac{0,10}{0,07}$	2983
6	$\frac{0,07}{0,07^*}$	$\frac{0,17}{0,16}$	$\frac{0,16}{0,16^*}$	$\frac{0,13}{0,10}$	$\frac{0,09}{0,11}$	$\frac{0,05}{0,06}$	2267

Звездочками помечены данные, использованные для оценивания параметров регрессии (4.12). Остальные точки могут быть использованы для контроля точности восстановления поля осевой концентрации.

В силу относительной малости угла Δ , полагая $\sin \psi \approx \psi$ [32], выражение (4.16) представим в виде простой регрессионной зависимости

$$p(r, \varphi, \vec{\theta}) = g(\varphi) f(r, \vec{\theta}) \quad (4.17)$$

$$f(r, \vec{\theta}) = \theta_1 r^{\theta_2} e^{-2r} \quad (4.18)$$

Здесь $\vec{\theta} = (\theta_1, \theta_2)$ вектор неизвестных параметров

$$\theta = \frac{cMF(2r_m)^w}{2(1+n)k_1\sqrt{\pi k_0}\delta(1+\varpi)} \quad \theta_2 = -\frac{w}{k(n+1)} \quad 2$$

где r_m — известная величина определяемая параметрами источника.

В табл. 4.13 приведены результаты восстановления с помощью (4.17), (4.18) содержания полиароматических углеводородов (ПАУ) в снеговом покрове

Таблица 4 13

Концентрации ПАУ (мкг/л) в районе Новосибирского
электродного завода

ПАУ	Номера точек					Оценки параметров	
	1*	2	3	4	5	$\theta_1 \cdot 10^{-3}$	θ_2
Флуорен	$\frac{339}{339}$	$\frac{272}{421}$	$\frac{267}{267}$	$\frac{121}{142}$	$\frac{71}{10,4}$	188	3 84
Пирен	$\frac{451}{451}$	$\frac{322}{449}$	$\frac{254}{254}$	$\frac{145}{121}$	$\frac{9,0}{6,5}$	221	4,28
Бенз(а)-антрацен	$\frac{2427}{2427}$	$\frac{1850}{2712}$	$\frac{1610}{1610}$	$\frac{865}{824}$	$\frac{61}{52,3}$	1268	4 04
Перилен	$\frac{1571}{1571}$	$\frac{1139}{1877}$	$\frac{1165}{1165}$	$\frac{605}{607}$	$\frac{41,80}{41,84}$	854	3 92
Бенз(в)флуорантен	$\frac{454}{454}$	$\frac{311}{353}$	$\frac{173}{173}$	$\frac{117}{74}$	$\frac{10,3}{2,8}$	194	4 76
Бенз(а)пирен	$\frac{27,8}{27,8}$	$\frac{18,4}{28,7}$	$\frac{16,4}{16,4}$	$\frac{6,9}{8,03}$	$\frac{0,40}{0,46}$	13 9	4,2
Расстояние км	0 75	1,25	1 65	2 4	4,2		
Направление	С	С	С	СВ	СВ		

*Числитель — измерение знаменатель — расчет

Основным источником загрязнения снегового покрова в окрестностях автотрассы является автомобильный транспорт, работающий на дизельном топливе и этилированном бензине. Характерны такие загрязнители как оксиды серы и азота, а также продукты их трансформации — серная и азотная кислоты, ПАУ

В качестве объекта исследования был выбран участок Советского шоссе в левобережной части Советского района г. Новосибирска. Этот участок расположен перпендикулярно главенствующим ветрам юго-западного направления, характерного для зимнего периода. В связи с этим ожидалось неравномерное распределение загрязняющих веществ в снеге по обеим сторонам дороги.

Ориентация участка дороги, в окрестностях которой проводились исследования, позволяет сразу воспользоваться приближением модели линейного источника, поскольку в зимнее время доля ветров южного направления существенно преобладает и составляет более 60%.

Согласно [32, 107, 262], распространение аэрозольной примеси от линейного источника можно описать следующим выражением

$$q(x, \vec{\theta}) = (\theta_1 / x^{\theta_2}) \exp(-x_{\max} / x), \quad \theta_2 \geq 1, \quad (4.19)$$

где $q(x, \vec{\theta})$ — удельное содержание примеси в снеге, x — расстояние от источника, $x_{\max}$ — точка максимальной приземной концентрации для неоседающей примеси, $\theta = (\theta_1, \theta_2)$ — вектор неизвестных параметров.

Выражение (4.19) является следствием аналитического решения полуэмпирического уравнения турбулентной диффузии полученного для степенных профилей скорости ветра и коэффициента вертикального турбулентного обмена. Компонент θ_1 представляет собой весьма сложную зависимость от метеопараметров, высоты и мощности источника загрязнений, величина мощности которого входит в эту зависимость линейным образом. Параметр θ_2 имеет следующий вид:

$$\theta_2 = 1 + W / k(n+1), \quad (4.20)$$

где W — скорость седиментации аэрозольных частиц, k — коэффициент вертикальной турбулентной диффузии на высоте 1 м, n — показатель степени в аппроксимации горизонтальной компоненты скорости ветра степенным профилем

При наличии априорной информации о параметрах выброса той или иной примеси, выражение (4.19) допускает дальнейшие упрощения. В случае наземного выброса ($x_{\max} \rightarrow 0$) из (4.19) вытекает соотношение

$$q(x, \vec{\theta}) = (\theta_1 / x^{\theta_2}) \quad (4.21)$$

Для слабооседающей примеси, согласно (4. 0) ($W \rightarrow 0$) в ряде случаев удобно пользоваться выражением:

$$q(x, \theta) = (\theta / x) \cdot \exp(-x_{\max} / x). \quad (4.22)$$

Оценка параметров θ_1 , θ_2 в регрессиях (4.19), (4.21) может быть проведена по двум точкам наблюдений. Для оценки же регрессии (4.20) необходима всего одна точка. Это обстоятельство создает определенные преимущества, поскольку позволяет проводить контроль точности оценивания поля удельного содержания примеси по оставшимся точкам наблюдения.

Полученные экспериментальные зависимости по большинству изученных ПАУ имеют следующий вид. Непосредственно у авто-трассы содержание ПАУ максимально. Далее наблюдается плавное снижение содержания ПАУ на расстояниях порядка 20–40 м. Затем с расстояний около 50 м происходит почти линейное падение содержания ПАУ. Результаты восстановления по модели (4.19) удельного содержания в снеге бенз(а)пирсена, флуорантена и пирена представлены в табл. 4.14.

Таблица 4.14

Измеренные (числитель) и восстановленные (знаменатель) концентрации ПАУ в окрестности автомагистрали (нг/л)

ПАУ	Расстояние от дороги м						Оценки параметров	
	10	20	30	50	75	100	$\theta_1 / 10^3$	θ
Бенз(а)пирен	$\frac{209}{29}$	47	$\frac{45}{43,2}$	31	$\frac{16}{20,9}$	$\frac{16}{15,2}$	16,3	1,45
Флуорантен	$\frac{1314}{250}$	370	$\frac{334}{319}$	210	$\frac{127}{143}$	$\frac{74}{94}$	200	1,6
Пирен	$\frac{842}{163}$	196	$\frac{150}{149,7}$	85	$\frac{51}{48}$	$\frac{35}{31}$	260	1,9

* Точки, помеченные звездочкой, использовались для оценки параметров регрессии (4.17). Для них приведены только измеренные значения содержания ПАУ.

Хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных данных на удалениях 30, 75 и 100 м указывает на то, что зависимость

выбрана верно. По общей форме зависимости можно заключить что на самом деле существует бимодальное распределение с первым максимумом до 10 м и со вторым в области 25 м. Очевидно что первый связан с воздействием снегоуборочной техники, второй – с выбросами отработанных газов.

Случай многих источников [260]. При значительном числе источников (типичная ситуация в городе) оценивание наборов векторов θ_i , $i = \overline{1, k}$, может оказаться практически неосуществимым в силу ограниченных возможностей системы наблюдений. На наш взгляд, для выхода из такого положения необходимо привлечение дополнительной априорной информации о мощностях выбросов источников и характеристиках примеси.

Например, если учесть, согласно (4.17), (4.18) следующие соотношения для слабооседающей примеси:

$$\theta_{1,i} - S M_i \quad \theta_{2,i} \rightarrow -2, \quad (4.23)$$

при $w \rightarrow 0$; $i = \overline{1, k}$, то решение обратной задачи оценивания суммарного поля плотности осадка существенно упрощается.

С учетом (4.17), (4.23) выражение для плотности осадка, создаваемого совокупностью источников, можно представить в виде

$$p(x, y, \omega) = S F(x, y) + \sum_{i=1}^k \theta_i p(x, y) \quad (4.24)$$

где $\theta_i = \theta_{1,i}$ $\omega = (S, \theta_1, \dots, \theta_k)$ – вектор неизвестных параметров; k – число источников, для которых средний выброс не определен

$$p(x, y) = \frac{g(\varphi_i(x, y))}{r_i^2(x, y)} e^{-2r_{mi}/r} \quad \varphi(x, y) = \arctg \frac{y - y_i}{x - x_i}$$

$$r(x, y) = \sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2} \quad (4.25)$$

где x_i, y_i – горизонтальные координаты источников $M_i = \overline{k_i + 1, k}$ предполагаются заданными.

Планирование наблюдений. Регрессионное соотношение (4.17) нелинейно зависит от параметра θ_2 , поэтому априорное построение оптимальной схемы измерений проблематично. Однако возможно получение локально оптимальных планов зависящих от искомого

оценок [166, 332, 333]. Используя итерационные процедуры последовательного анализа и планирования наблюдений, можно провести уточнение оценок параметров регрессии (4.17) с применением методов численного моделирования [333]. С другой стороны, сравнительно простой вид соотношения (4.17) позволяет существенно упростить задачу планирования маршрутных наблюдений, например, когда угол φ фиксирован. В этом случае положения точек локально оптимального плана аналитически описываются следующими зависимостями:

$$r_2(\theta_2) = \frac{2r_{\max}}{\theta_2} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{1 + 2\theta_2}} \right) \quad (4.26)$$

Региональное загрязнение местности точечными и распределенными источниками. Результаты теоретических и экспериментальных исследований распространения легкой примеси в пограничном слое атмосферы указывают на то, что на удаленностях от места выброса порядка 7–10 км высота источника практически не влияет на уровень концентрации как вблизи подстилающей поверхности, так и во всем слое перемешивания [14, 43, 330]. Концентрацию примеси для таких расстояний от стационарного источника с приемлемой точностью можно оценить по формуле [14, 330]

$$g(x, y) = Q / \left(\sqrt{2\pi} u H \sigma_y(x) \right) e^{-y^2 / 2\sigma_y^2} \quad (4.27)$$

где $g(x, y)$ – приземная концентрация; Q – мощность источника; u – средняя скорость ветра вдоль оси x ; H – высота слоя перемешивания; $\sigma_y(x)$ – функция, описывающая поперечную диффузию примеси.

Соотношение (4.27) выражает асимптотическое поведение решения полуэмпирического уравнения турбулентной диффузии легкой примеси на больших удалениях от источника при условиях отражения примеси от подстилающей поверхности и верхней границы пограничного слоя и отсутствии процессов трансформации. В стационарных условиях изменение концентрации на значительных расстояниях проходит лишь за счет расширения факела примеси в поперечном к ветру направлении. При больших периодах усреднения концентрации (месяц, сезон, год) становится возможным использование климатических данных о скорости ветра вместо текущей ме

теоретической информации. В этом случае с учетом (4.27) концентрация будет определяться следующим соотношением [168, 264]:

$$g(r, \varphi) = P(\varphi)Q / (2\pi r u H) \quad (4.28)$$

где r, φ – полярные координаты, начало которых совпадает с положением источника; $P(\varphi)$ – вероятность противоположного φ направления ветра в слое перемешивания.

Для случая M источников суммарное поле концентрации представляется следующим образом

$$g(x, y) = \frac{1}{2\pi u H} \sum_{k=1}^M \frac{Q_k P(\varphi_k(x, y))}{r_k(x, y)} \quad (4.29)$$

где: x, y – горизонтальные декартовы координаты источников.

Для больших расстояний от города обычно принимают значения концентрации, описываемые соотношением типа (4.28), в котором Q представляет суммарный выброс, r – расстояние от центра тяжести выбросов примеси до точки наблюдения.

Полагая, что поле плотности осадка $g(r, \varphi)$ пропорционально концентрации в воздухе, приходим с учетом сказанного выше к следующей простой регрессионной зависимости

$$g(r, \varphi) = \theta P(\varphi)/r \quad (4.30)$$

где $\theta = \lambda Q / (2\pi u H)$, λ – коэффициент, отражающий взаимодействие примеси с подстилающей поверхностью

Оценка неизвестного параметра θ может быть найдена по данным наблюдений плотности осадка.

Апробация модели (4.30) проводилась на пылевых выбросах г. Томска, данных загрязнения снегового покрова тяжелыми металлами и ПАУ окрестностей г. Иркутска [154, 264]. Данные наблюдений и расчетов представлены в табл. 4.15 и 4.16.

Проведенные исследования показали в целом пригодность предложенной модели (4.30) для оценивания уровней загрязнения источниками, значительно удаленными (7–10 км) от точек наблюдений

Эти исследования на данных натурных наблюдений позволяют сделать следующие выводы.

1. Предложенные модели восстановления вполне удовлетворительно описывают локальное и региональное загрязнение местности

2. Большинство поступающих в атмосферу веществ оседает на снеговой и почвенный покров со значительными скоростями, что указывает на их присутствие в достаточно крупных частицах аэрозолей и требует определенной корректировки моделей и дополнительных экспериментальных исследований по определению размеров частиц в аэрозольных выбросах предприятий.

Таблица 4 15

Скорости накопления ПАУ в снеге на маршруте
Иркутск – Листвянка. Числитель – данные наблюдений
знаменатель – расчет. Звездочкой обозначены точки,
использованные для оценки параметра θ регрессии (4 30)

№ точки	Расстояние от центра города, км	ПАУ, (мкг/м ² ·неделя)			
		Фенантрен	Флуорантен	Пирен	Бенз(а)-пирен
1	7	4,4*/4,4	2,1*/2,1	2,9*/2,9	0,4/0,86
2	12	2,3/2,6	1,3/1,22	1,7/1,69	0,5*/0,5
3	23	0,9/1,3	0,7/0,64	0,7/0,88	0,2/0,26
4	31	0,9/1	1/0,47	1/0,45	0,3/0,2

Таблица 4 16

Измеренные (числитель) и восстановленные (знаменатель)
уровни накопления тяжелых металлов на маршруте Иркутск
Баяндай за зимний период 1995–96 гг.

Элемент	Оценка параметра θ	Уровни накопления, г/км ²									
		19*	16,9	8,9	6	5,5	3,6	3,9	2,6	2,6	
Бериллий	304	19	11,3	8,9	5 8	4,3	3,3	3,1	2,7	2,4	
Медь	5798	362*	297	224	67	112	110	62	89	51	
		362	215	171	111	82	64	59	52	46	
Свинец	7408	463*	289	94	202	81	101	76	43	35	
		463	274	218	141	104	81	76	67	58	
Расстояние от центра города, км		16	27	34	52,4	71	91	98	111,3	127	

3 Использование оптимальных схем отбора проб приводит к повышению точности восстановления зон загрязнения больше

устойчивости оценок параметров регрессий. Для оптимального планирования наблюдений необходим учет аэрозольного оседания различных компонентов примесей.

4. Полученные зависимости позволяют получить оценки регионального поступления ПАУ и тяжелых металлов за пределы города. В плане дальнейшего развития моделей представляется важным установление связей между процессами локального и регионального загрязнения.

Следует отметить экономичность и особую эффективность мониторинга снежного покрова для контроля выбросов и уровней загрязнения вокруг предприятия и городских территорий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учение о геохимических барьерах активно развивается. Созданное для понимания механизма и систематизации причин концентрации химических элементов в природных и рудоносных геосистемах, оно теперь широко применяется, как показал опыт создания этой книги, не только в геохимии ландшафта, но и в других науках: гидрохимии, учении о рудных месторождениях, почвоведении, биогеохимии океана, геохимии окружающей среды, радиоэкологии и др. Понятие "геохимический барьер" стало одним из самых фундаментальных понятий современной геохимии. Представление о геохимических барьерах используется для обоснования практических мероприятий по локализации загрязнений в сельском хозяйстве при авариях на ядерных реакторах и др.

Дальнейшим развитием учения о геохимических барьерах должно стать детальное изучение форм концентрирования элементов на геохимических барьерах, значения барьеров для миграции и концентрации изотопов, органических соединений (нефти и нефтепродуктов, углеводов, хлороорганических соединений и др.), механических и биологических барьеров. Особенно важно понимание роли и места геохимических барьеров как механизма устойчивости и буферности природных и природно-антропогенных систем к все возрастающему техногенному воздействию. Необходимо развивать экспериментальное и математическое моделирование процессов, протекающих на разнообразных геохимических границах.

Основные научные и практические достижения учения о геохимических барьерах еще впереди

ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Абрамова Т. А.* Результаты комплексного палеоботанического изучения эволюции ландшафтов Центральной Мещеры в голоцене // Ландшафтная школа Московского университета: Традиции, достижения перспективы. М.: Изд-во Русаки, 1999. С. 96–107.
- 2 *Авессаломова И. А.* Ландшафты Мещерской низменности // Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга природной среды. М.: Наука, 1989. С. 79–90.
- 3 *Авессаломова И. А.* Ландшафтно-геохимические аспекты воздействия осушительных систем на природную среду // Географические проблемы осушительных мелиораций. М.: МФГО, 1990. С. 15–54.
- 4 *Авессаломова И. А., Микляева Р. М.* Структурно-функциональные особенности лугов и болот в ландшафтах Центральной Мещеры Вестн МГУ, сер.5, География. 1997. №1. С. 43–48.
- 5 *Авцын А. П.* Уровская болезнь (Кашина Бека) // Введение в географическую патологию. М., 1972.
- 6 *Айбулатов Н. А.* Динамика твердого вещества в шельфовой зоне Л Гидрометеониздат, 1990. 271 с.
- 7 *Алексеев В. А.* Миграция и концентрация химических элементов в биосфере. Краснодар: КубГТУ, 1997. 119 с.
- 8 *Алексеев В. А.* Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. 626 с.
- 9 *Андреева О. В., Алешин А. П., Головин В. А.* Вертикальная зональность околорудных преобразований на месторождениях урана Антей-Стрельцовское // Геология рудных месторождений, 1996. Т. 38 №5. С. 396–411
- 10 *Анисимова Н. П.* Криогидрогеохимические особенности мерзлотной зоны. Новосибирск: Наука, 1981. 151 с.
- 11 *Астахов А. С., Малышев Ю. Н., Пучков Л. А. и др.* Экология горное дело и природная среда. М.: Изд-во МГГУ, 1999. 365 с.
- 12 *Атлас радиоактивного загрязнения Европейской части России, Белоруссии и Украины.* М.: ИГКЭ Росгидромета, Роскартография, 1998.
- 13 *Атлас радиоактивного загрязнения Европы цезием после Чернобыльской аварии.* Люксембург: Офис официальных публикаций Европейской комиссии, 1998.
- 14 *Атмосферная турбулентность и моделирование распространения примесей* // Под ред. Ф. Т. М. Ньистадта и Х. Ван Допа. Л.: Гидрометеониздат, 1985.

- 15 Барсуков В. Л., Борисов М. В. Поведение рудных элементов при автосмещении гидротермальных растворов. I. ЭВМ-модель формирования уран-свинцовых рудных жил за счет металлов вмещающих пород // Геохимия, 1988. № 10. С. 1429–1445.
- 16 Барсуков В. Л., Борисов М. В. Поведение рудных элементов при автосмещении гидротермальных растворов. III. Перераспределение U и Pb пород поровой составляющей гидротерм // Геохимия, 1990. № 4. С. 545–557.
- 17 Барсуков В. Л., Борисов М. В. Рудообразование при смешении термальных растворов, фильтровавшихся по породам контрастно-различного состава // Геохимия, 1992. № 11. С. 1382–1397.
- 18 Барсуков В. Л., Гладышев Г. Д., Козырев В. Н. др. Условия образования месторождений урана в вулканических депрессиях. М.: Атомиздат, 1972.
- 19 Барсуков В. Л., Лаверов Н. П., Пэк А. А. Структура потока рудообразующих растворов как один из факторов зональности гидротермальных месторождений // Геохронология и проблемы рудообразования. М.: Наука, 1977. С. 132–145
- 20 Баженов В. А., Недолилко Н. М., Симонова И. Г. Вторичное минералообразование в покрывах месторождений углеводородов // Геология и геофизика, 1994. Т. 35, № 10. С. 61–66.
21. Баженов В. А., Недолилко Н. М., Симонова И. Г. Вторичные изменения осадочных пород на нефтяных месторождениях // Программа “Университеты России”. Геология. Часть 1. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. 334 с.
22. Бардощи Д. Карстовые бокситы М Мир, 1981. 320 с.
23. Басков Е А., Суриков С. Н. Гидротермы земли. Л.: Недра, 1989. 245 с.
- 24 Батулин Г. Н., Гордеев В. В., Косов А. Е. Металлы в поровых водах // Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана. М.: Наука, 1986. С. 251–269.
- 25 Батулин Г. Н., Савенко В. С. Марганец в поровых водах морских и океанских осадков // Литология и полезные ископаемые, 1984 № 1 С. 90–104
26. Беккер А. А. Воздух Москвы // Природа, 1993. № 8. С 30–39
27. Белевцев Я. Н., Епатко Ю. М. К вопросу о генезисе железных руд Криворожского железорудного бассейна // Материалы семинара руд. геологов желез. промышленности. Киев: Наук. Думка, 1972 С 49–58.

28. Белевцев Я. Н., Епатко Ю. М., Стрыгин А. И. Глубинные зоны окисления в породах Криворожского бассейна // Сов. Геология, 1959. № 11 С. 110–123.
29. Белоголовов В. Ф., Сырыцына Н. П. Техногенные биогеохимические аномалии некоторых промышленных центров водоохранной зоны оз. Байкал // Биогеохимические индикаторы окружающей среды. Л.: Наука, 1988. С. 10–11.
30. Беляева Н. В. Особенности химического состава раковин планктонных фораминифер // Океанология, 1973. Т. 13, № 2. С. 303–306.
31. Белякова Е. Е., Зуев А. В., Никитина Н. П. Гидрогеохимические исследования. Л.: Недра, 1985. 252 с.
32. Берлянд М. Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1975.
33. Бетехтин А. Г. Минералогия. М.: Госгеолтехиздат, 1950. 956 с.
34. Блажчишин А. И., Емельянов Е. М. Основные черты геохимии Балтийского моря // Геохимические методы поисков в Прибалтике и Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1977. С. 60–157.
35. Борисов М. В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М.: Научный мир, 2000 360 с.
36. Борисов М. В., Шваров Ю. В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992.
37. Борисенко Е. Н. Геохимия глеевого катагенеза в породах красноцветной формации. М.: Наука, 1980. 164 с.
38. Бугельский Ю. Ю., Васкес О., Григорьева И. И. и др. Рудные месторождения Кубы. М.: Наука, 1985. 246 с.
39. Бугельский Ю. Ю., Никитина А. П. Месторождения латеритных бокситов и богатых железных руд Бразильской и Восточно-Европейской платформ // Кора выветривания. М.: Наука, 1991. Вып. 20. С. 34–53.
40. Буриалян А. И. (Под ред.) Итоги изучения и опыт ликвидации последствий аварийного загрязнения территории продуктами деления урана. М.: Энергоатомиздат, 1990. 144 с.
41. Буткевич В. С. Образование морских железо-марганцевых отложений и участвующие в нем микроорганизмы // Тр. Морск. научн. ин-та, 1928. Т. 3. Вып. 3. С. 7–81.
42. Бушинский Г. И. О генетических типах бокситов // Бокситы их минералогия и генезис. М.: АН СССР, 1970. С. 72–84.

43. Бызова Н. Л., Гаргер Е. К., Иванов В. Н. Экспериментальные исследования атмосферной диффузии и расчеты рассеяния примеси. Л.: Гидрометеиздат, 1991.
44. Быков Б. А. Экологический словарь. Алма-Ата: Наука Каз ССР, 1988. 245 с.
45. Бычков А. С., Павлова Г. Ю., Чичкин Р. В. Определение батиметрических уровней карбоната накопления // Материалы III съезда советских океанологов. Секция: Геология, геофизика и геохимия океана. Осадочный слой, палеоокеанология. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 52 с.
46. Вакуловский С. М., Крышев И. М., Никитин А. И. Оценка влияния Красноярского Горно-химического комбината на радиозоологическое состояние реки Енисей // Изв. ВУЗов. Ядерная энергетика, 1994 №2-3. С. 124-129.
47. Ваньшин Ю. В. Взаимоотношение раннемезозойского карста и высокоглиноземной минерализации в Нижнем Поволжье // Тез. докл. Межвед. конф. "Геология и геоэкология Урала и Поволжья". Саратов: Изд-во Гос. УНЦ "Колледж", 1998. 22 с.
48. Ваньшин Ю. В. К вопросу о возрасте высокоглиноземистых образований Нижнего Поволжья // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307, № 4. С. 933-936.
49. Ваньшин Ю. В. Минералы современного сернокислотного выветривания // Тр. НИИ Геологии СГУ, Новая серия. Т.1. Саратов: Изд-во Гос. УНЦ, "Колледж", 1999. С. 173-179.
50. Ваньшин Ю. В., Гуцаки В. А. О находке алюминиевых минералов в Нижнем Поволжье // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262, №1. С. 160-162.
51. Ваньшин Ю. В., Гуцаки В. А., Салтыков В. Ф. и др. Геология и вещественный состав рудопроявлений алюминия Поволжья // Месторождения бокситов и их связь с выветриванием. Алма-Ата: КАЗИМС. 1983. С. 182-192.
52. Ваньшин Ю. В., Киреев Ф. А. О галлуазитах аллофан-гипсбитовых образцов Нижнего Поволжья // Вопр. Геол. Южного Урала и Поволжья (минералогия, петрография, геохимия). Саратов: Изд-во СГУ. 1988. С. 140-150.
53. Варенцов И. М., Блажчишин А. И. Железо-марганцевые ископаемые Геология Балтийского моря. Вильнюс: Мокслас, 1976. С. 307-349.
54. Варшал Г.М., Кошечева И.Д., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов // Геохимия, 1979. №4. С. 598-608.

55. *Васильев В. С., Кондратьева М. Г.* Кислые источники Озенок, Саратова и некоторых других районов Н. Волги // Тр. НИИГеологии СГУ, 1938. Т. 2, вып. 2–3. С. 18–26.
56. *Величкин В. И., Власов Б. П.* Геологические факторы, определяющие масштабы жильных урановых месторождений в северной части Богемского массива // Геология рудных месторождений, 1994. Т. 36, №5. С. 400–412.
57. *Величкин В. И., Власов Б. П., Ометьяненко Б. И., Янбухтин Т. К.* Модель гидротермального магматогенного уранового рудообразования Геология рудных месторождений, 1991. №1. С. 12–22.
58. *Вернадский В. И.* Проблемы биогеохимии. М., 1980.
59. *Виноградов А. П.* Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции // Геохимия, 1963. №3.
60. *Витовская И. В., Бугельский Ю. Ю.* Никеленосные коры выветривания. М.: Недра, 1982.
61. *Власов Б. П., Матюшин Л. В., Наумов Г. Б.* Жильное урановое месторождение Шлема-Альберода (Рудные горы) // Геология рудных месторождений, 1993. Т. 35, №3. С. 205–221.
62. *Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С. и др.* Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1970. 278 с.
63. *Валков И. И.* Аэробно-анаэробный диагенез осадков на границе вода дно // Геология океанов и морей. (Тез. докл. 6-й Всес. школы морской геологии / Под ред. А. П. Лисицына). Т. 1. М., 1984. 215 с.
64. *Валков И. И.* К вопросу о механизме формирования железомарганцевых конкреций в современных осадках // Геохимия, 1977. №6 С. 916–924
65. *Валкова В. Г., Давыдова Н. Д.* Техногенез и трансформация ландшафтов. Новосибирск: Наука, 1987. 190 с.
66. *Воробьев А. Е.* Геохимические барьеры и корректирование биогеохимического круговорота атомов // Тр. Международного симпозиума "Геохимические барьеры в зоне гипергенеза". М. 1999. С. 186–189.
67. *Воробьев А. Е.* Геохимические барьеры электрохимического типа и их значение для очистки грунтовых и подземных вод от загрязнения / Многоцелевые гидрогеохимические исследования в связи с поисками и охраной подземных вод. Томск: ТПУ, 1993. С. 62–63.
68. *Воробьев А. Е.* Разработка технологий воспроизводства минеральных ресурсов в литосфере: Сб. Юбилейная научная сессия ОГТГН РАН по развитию новых направлений и технологий освоения недр Земли М.: ИПКОН РАН, 1999 С. 19–20

69. Воробьев А. Е., Бубнов В. К., Чекушина Т. В. Состояние ландшафтных территорий, образующихся при добыче и переработке полезных ископаемых // Цв. металлургия, 1994. №4. С. 33–37.
70. Воробьев А. Е., Голик В. И., Лобанов Д. П. Приоритетные пути развития горнодобывающего и перерабатывающего комплекса Северо-Кавказского региона / Под ред. акад. К. Н. Трубецкого. Владикавказ: Рухс, 1998. 362 с.
71. Воробьев А. Е., Чекушина Т. В. Способ геохимической рудоподготовки некондиционных труднообогатимых руд. Патент 2061866 РФ, 1996.
72. Воробьев А. Е., Чекушина Т. В. Способы и методы формирования техногенных минеральных объектов при открытой разработке сложноструктурных месторождений. М.: ЦНИИЦВЕТМЕТ эконом. и информ., 1990. 68 с.
73. Габлина И. Ф. Кристаллохимическая перестройка сульфидов меди в условиях гипергенеза // Важнейшие промышленные типы россыпей и месторождений кор выветривания, технология оценки и освоения. М.: ИГЕМ РАН, 1997. С. 64.
74. Гаврилова И. П., Богданова М. Д. Пространственная дифференциация радиальных геохимических барьеров в почвах России // Вестн МГУ, сер. 5, География. 2000. №1. С. 29–36.
75. Гаврилова И. П., Касимов Н. С. Практикум по геохимии ландшафта. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989.
76. Геохимия ландшафтов рудных провинции А И Перельман и др М Наука, 1982. 262 с
77. Герасимов И.П. Метаморфоз почв и эволюция типов почвообразования // Почвоведение, 1968. С. 7, 143–161.
78. Герман Е. В., Кисляков В. Н., Ренин И. В. Геология и геоморфология полуострова Ямал-нового района, перспективного для поисков нефти и газа // Тр. ВНИГРИ, Л.: Гостоптехиздат, 1963. Вып.225. 181 с.
79. Формирование химического состава вод // Межвузовский сборник НПИ. Новочеркасск, 1989. 140 с.
80. Глазовская М. А. Геохимические основы типологии и методики исследования природных ландшафтов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964 224 с.
81. Глазовская М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа, 1988. 324 с
82. Глазовская М. А. Зольный состав тьянь-шанской ели и влияние его на почвообразование // Вест Каз.филиала АН СССР 1945. №5 С 48–65

83. Глазовская М. А. Ложные геохимические аномалии, их генезис и принципы диагностики // География почв и геохимия ландшафтов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967.
84. Глазовская М. А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. М.: Изд. Моск. ун-та, 1997. 102 с.
85. Глазовская М. А. Теория геохимии ландшафтов в приложении к изучению техногенных потоков рассеяния и анализу способности природных систем к самоочищению // Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем. М.: Наука, 1981. С. 7–41.
86. Глазовская М. А., Гаврилова И. П., Солнцева Н. П. Почвенно-геохимические карты и их использование в природно-охранных целях / География и картография почв. М.: Наука, 1993. С. 81–93.
87. Глазовская М. А., Касимов Н. С., Перельман А. И. Основные понятия геохимии ландшафтов // Ландшафтно-геохимические основы фонов мониторинга природной среды. М.: Наука, 1989. С. 8–25.
88. Глазовская М. А., Макунина А. А., Павленко И. А. и др. Геохимия ландшафтов и поиски полезных ископаемых на Южном Урале. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961.
89. Гордеев В. В. Речной сток в океан и черта его геохимии М Наука 1983. 160 с.
90. Горецкий Ю. К. Закономерности размещения и условия образования основных типов бокситоносных месторождений. М.: Госгеолтехиздат, 1960. 258 с.
91. Горецкий Ю. К. Некоторые черты генезиса и основные закономерности размещения бокситовых месторождений // Сов. Геология, 1947 №14, 15.
92. Горленко В. М., Дубинина Г. А., Кузнецов С И Экология водных микроорганизмов. М.: Наука, 1977. 288 с
93. Горшков В. Г., Кондратьев К. Я. Концептуальные аспекты экологических исследований: роль энерго- и массообмена // Вестн. АН СССР 1988. №10. С. 21–29.
94. Горшкова Р. Б., Кушинева В. С. Современные токсиколого-гигиенические критерии безопасности населения в районах осуществления ракетно-космической деятельности // Космонавтика и ракетостроение 1999. №15. С. 80–85.
95. Гофман М. В. Прикладная химия твердого топлива М Металлург гиздат 1963. 597 с.

96. Груздев М. В. Городские почвы, их особенности и опыт картографирования (на примере Ярославля) // Изв. АН СССР, сер. 5, Геогр. 1991 № 3. С. 103–111.
97. Гурвич Е. Г. Металлоносные осадки Мирового океана М. Научный Мир, 1998. 340 с.
98. Гусева О. А. Закономерности миграции нефти и нефтепродуктов в почвах тундровых ландшафтов (на примере Большеземельской тундры) // Дисс... на соиск. уч. степ. канд. геогр. наук. М., 1998. 252 с.
99. Давыдова Н. А. Техногенная трансформация токогеосистем при воздействии пылегазовых эмиссий (состояние, прогноз, мониторинг) // Автореф. дисс... на соиск. уч. степ. канд. геогр. наук. Иркутск, 2001. 55 с.
100. Добровольский В. В. Биогеохимия тяжелых металлов в Арктике Вестн. МГУ, сер. 17, Почвоведение. 1995. №3. С. 3–15.
101. Добровольский В. В. Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы // Почвоведение, 1997. №4. С. 431–441.
102. Добровольский В. В. Высокодисперсные частицы почв как фактор массопереноса тяжелых металлов в биосфере // Почвоведение, 1999. №11. С. 1309–1317.
103. Добровольский В. В. География микроэлементов Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.
104. Добровольский В. В., Алешукин Л. В., Филатова Е. В и др. Миграционные формы тяжелых металлов почвы как фактор формирования массопотоков металлов // Тяжелые металлы в окружающей среде Пушино, 1997. С. 5–14.
105. Добрынин В. М. и др. Массоперенос химического состава вод // Порода – коллекторы на больших глубинах. М.: Наука, 1990. С. 11–18.
106. Дорфман М. Д., Горощенко Я. Г., Бирюк Л. И. и др. О взаимодействии ломоносовита с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа // Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981. Вып. 29. С. 149–151.
107. Дунский В. Ф., Никитин Н. В. Соколов М. С. Пестицидные аэрозоли М.: Наука, 1982.
108. Дьяконова К. В. О методах выделения и исследования гумусовых веществ почвенных растворов и лизиметрических вод // Почвоведение, 1972. №2. С. 36–42.
109. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С. и др. Система минералогии T11 полутом 1 М.: Иностранная литература, 1953. 773 с.
110. Дэтерман Г. Гель хроматография. М.: Мир 1970 254 с

- 111 *Емельянов Е. М.* Алюмосиликатный карбонатно-марганцовистый литолого-геохимический район Готландской и Ландсортской впадин // Осадкообразование в Балтийском море / Под ред. А. П. Лисицына и Е. М. Емельянова. М.: Наука, 1981. С. 127–136.
- 112 *Емельянов Е. М.* Барьерные зоны в океане. Осадко- и рудообразование, геоэкология. Калининград: Янтарный сказ, 1998. 416 с.
- 113 *Емельянов Е. М.* Важнейшие геохимические барьерные зоны в океане (на примере бассейна Атлантического океана) // Изв. АН СССР сер. геогр. 1984. № 3. С. 39–53.
114. *Емельянов Е. М.* Геохимические барьеры и барьерные зоны и их роль в седиментогенезе // Геохимия осадочного процесса в Балтийском море / Под ред. Е. М. Емельянова и В. Н. Лукашина. М.: Наука, 1986. С. 5–24.
115. *Емельянов Е. М.* Седиментогенез в бассейне Атлантического океана М.: Наука, 1982. 192 с.
- 116 *Емельянов Е. М., Сенин Ю. М.* Особенности вещественного состава осадков шельфа Юго-Западной Африки // Литология и полезные ископаемые, 1969. №2. С. 10–25
117. *Емельянов Е. М.* Поливалентные металлы в водах и взвеси бассейна Атлантического океана // Взаимодействие между водой и живым веществом. М.: Наука, 1979. Т.1. С. 59–65
- 118 *Емлин Э. Ф.* Техногенез колчеданных месторождений Урала Свердловск: Уральский ун-т, 1991. 254 с.
- 119 *Еронин Ф. Т.* Бюллетень токсикологии гигиены и профпатологии ракетных топлив, 1969. №10. С. 135.
- 120 *Жузе Т. П.* Миграция углеводородов в осадочных породах М Недра, 1986. 186 с
121. *Зайцев Ю. П.* Нейстон – биологический фактор взаимодействия на свойства воды в зоне гидросфера – атмосфера // Взаимодействие между водой и живым веществом. М.: Наука 1979. С. 21–25.
122. *Зверев В П* Гидрогеохимия осадочного процесса М Наука 1993 171 с.
- 123 *Зверев Л. В., Смирнова Н. Н. и др.* Растворимость порообразующих силикатных минералов в растворах серной кислоты // Минеральное сырье, 1962. Вып. 4. С. 27–36.
124. *Зеленов К К.* Вулканы как источник рудообразующих компонентов осадочных толщ. М Наука, 1972. 213 с

125. *Иванов В. В.* Экологическая геохимия элементов М Недра, 1996 Т3 352 с.
126. *Израэль Ю. А.* Радиоактивные выпадения после ядерных взрывов и аварий. С-пб: Прогресс-Погода, 1996. 355 с.
127. *Израэль Ю. А., Вакуловский С. М., Ветров В. А. и др.* Чернобыль: радиоактивное загрязнение природных сред. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 296 с.
128. *Израэль Ю. А., Петров В. Н., Прессман А. Я. и др.* Радиоактивное загрязнение природных сред при подземных ядерных взрывах и методы его прогнозирования. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 67 с.
129. *Иностранцев А. А.* Геология. С-Пб, 1889. 560 с.
130. *Ищукова Л. П., Игошин Ю. А., Авдеев Б. В. и др.* Геология Урулунгуевского рудного района и молибден-урановые месторождения Стрельцовского рудного поля // Геоинформмарк. М. 1998. 528 с.
131. *Караваяева Е. Н., Молчанова И. В., Позолотина В. Н.* Поведение ^{90}Sr и ^{137}Cs в пойменных почвах р.Течи и Исети // Атомная энергия вып.6, 1997. Т.83. С. 462–464.
132. *Карпачевский Л. О.* Физика поверхностных явлений в почве М Изд-во Моск. ун-та, 1985. 90 с.
133. *Касимов Н. С.* Геохимические реликты в ландшафтах Северного и Центрального Казахстана // Вестн. МГУ. сер. География. 1978. №2.
134. *Касимов Н. С.* Геохимия ландшафтов зон разломов (на примере Казахстана). М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. 119 с.
135. *Касимов Н. С.* Геохимия степных и пустынных ландшафтов М Изд-во Моск. ун-та, 1988. 254 с.
136. *Касимов Н. С.* Ландшафтно-геохимические барьеры и границы // Географические границы. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. С. 102–115.
137. *Касимов Н. С., Ворожжейкин А. П. и др.* Ландшафтно-геохимический анализ районов падений первых ступеней космических ракет // Вестн Моск. ун-та, сер. 5. География. 1994. №1. С. 40–49.
138. *Касимов Н. С., Геннадиев А. Н., Лычагин М. Ю. и др.* Геохимические изменения прибрежных почв Центрального Дагестана при подъеме уровня Каспийского моря // Почвоведение, 2000. №1. С. 16–27.
139. *Касимов Н. С., Гребенюк В. Б. и др.* Поведение ракетного топлива в почвах, водах и растениях // Почвоведение, 1994. №9. С. 110–121
140. *Касимов Н. С., Никитин А. Г.* Образование эпигенетических ореолов в сухостепных ландшафтах (на примере месторождения Жайрем

- в Центральном Казахстане) // Геохимия ландшафтов факт ка на
родного хозяйства. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980.
141. Касимов Н. С., Перельман А. И. О геохимии почв // Почвоведение
1992. № 2. С. 9–26.
 142. Квасникова Е. В. Первичная радиоэкологическая характеристика гео
систем по данным о загрязнении территории цезием-137. Актуаль
ные проблемы охраны природы и радиоэкологической безопасности:
Сб. трудов ИПГ. М.: Гидрометеониздат, 1992.
 143. Квасникова Е. В. Территориальные закономерности радиоактивного
загрязнения местности цезием-137 на Европейской части России и в
странах ближнего зарубежья // Дисс... на соиск. уч. степ. канд. гео
гр. наук. М.: ИГКЭ, 1993. 131 с.
 144. Кельчевская Л. С. Влажность почв Европейской части СССР Л 1983
180 с.
 145. Кимель Л. Р., Машкович В. П. Защита от ионизирующих излучений
Справочник. М.: Атомиздат, 1972. 312 с.
 146. Коган Р. М., Назаров И. М., Фридман Ш. Д. Основы гамма-спектро
метрии природных сред. 3-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1991. 233 с.
 147. Козырев Е. Н., Воробьев А. Е. Конверсия рудников Северного Кавка
за на физико-химическую геотехнологию получения металлов. Вла
дивкавказ: Ремарко, 2000. 325 с.
 148. Коковкин В. В., Рапута В. Ф., Шуваева О. В. Пространственная ди
намика аэрозольных выбросов угольной котельной // Химия в инте
ресах устойчивого развития, 1999. №7. С. 477–483.
 149. Коломыц Э. Г. Ландшафтные исследования в переходных зонах М
Наука, 1987. 120 с.
 150. Копейкин В. В. Характеристика окислительно-восстановительного ба
рьера в процессе выветривания // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276, №3
С. 699–703.
 151. Кораблев Г. Г., Ледин С. В., Усманов М. Л., Щербакова Е. П. Совре
менное минералообразование в хранилищах отходов обогащения кол
чеданных руд Южного Урала // Уральский мин. сборник, 1995. №4.
С. 127–137
 152. Корин И. З. Окремненные змеевики в коре выветривания // Кора вы
ветривания. М.: Изд-во АН СССР, 1952. Вып.1. С. 100–137.
 153. Корнышев И. В., Сметанникова И. В. Вещественный и минеральный
состав железомарганцевых рудопоявлений Юго-Восточной Атлан
тики // Литосфера Ангольской котловины и восточного склона Южно-

Атлантического хребта. Л.: Мин во геоло ии СССР ПГО Севморгеология", 1986. С. 150–163.

154. Королева Г. П., Горшков А. Г., Виноградова Т. П. и др. Исследование загрязнения снегового покрова как депонирующей среды (Южное Прибайкалье) // Химия в интересах устойчивого развития, 1998. Т 6 С. 327–337.
155. Королева Т. В. Некоторые новые экологические последствия, обусловленные развитием космонавтики // Материалы научной сессии "Вернадский – Экология – Ноосфера". М., 1994. С. 131–137.
156. Коротких Л. М. Бюллетень токсикологии, гигиены и профпатологии ракетных топлив, 1972. № 17. С.77
157. Коротких Л. М., Коваленко И. Л. Бюллетень токсикологии гигиены и профпатологии ракетных топлив, 1969. № 11. С.105.
158. Коссовская А. Г., Петрова В. В., Шутов В. Д. Минеральные ассоциации палагонитизации океанических базальтов и проблемы экстракции рудных компонентов // Литология и полезные ископаемые, 1982 № 4. С. 10–31.
159. Кравченко С. М. Влияние окружающей среды на устойчивость гидроксил-апатита костей человека: постановка задачи // Минералогические исследования в решении экологических проблем. М., 1998.
160. Кравченко С. М. Кальций-фосфорное отношение в геохимических ландшафтах и его влияние на здоровье населения // Геоэкология, 1998. № 1.
161. Кравченко С. М. Костей не соберешь, если в питьевой воде и пище нарушено оптимальное соотношение между кальцием и фосфором Наука и технология в России, 1997. №1 (18).
162. Крайнов С. Р., Мерьков А. Н., Петров Н. Т. и др. О существовании в глубоких горизонтах Ловозерского массива фтор-силикатных рассолов с низкощелочной (рН 12) реакцией // Геохимия, 1969. № 7. С. 791–796.
163. Красовский К. С. Железо-марганцевые конкреции. Часть I / Под ред Е. Ф. Шнюкова. Киев: Наукова Думка, 1984. С. 140–146.
164. Кронен Д. Подводные минеральные месторождения М Мир 1982 391 с.
165. Кропачева С. Н. О находке базальюминита на Керченском полуострове // Зап. ВМ общ. ч. 98, вып.2. 1969. С. 220–222
166. Крылова А. И., Рапута В. Ф., Суторихин И. А. Планирование и анализ подфакельных наблюдений концентрации примеси в атмосфере // Метеорология и гидрология, 1993. № 2. С. 33–40

167. Крылова Т. Л., Величкин В. И., Потт Б. и др. Новые данные о составе рудообразующих флюидов жильных урановых месторождений Саксонских Рудных гор (Германия) // Докл. АН. 2000. Т. 371, № 5 С. 675–677.
168. Кудрявцева Л. В., Устинова С. Н. Мониторинг и оценка состояния Байкала и Прибайкалья. Л.: Гидрометеониздат, 1991. С. 86–92.
169. Кузнецов В. А. Геохимия аллювиального литогенеза Минск Наука и техника, 1986.
170. Кулматов Р. А. Закономерности распределения и миграции токсичных элементов в окружающей среде аридной зоны СССР // Автореф. дисс... на соиск. уч. степ. д-ра физ.-мат. наук – Ташкент: Ин-т ядерной физики АН УзССР. 1988. 32 с.
171. Куценогий К. П., Репута В. Ф., Крылова А. И. Планирование и анализ наблюдений в задачах оценивания зон влияния и параметров источников загрязнения атмосферы // Оптика атмосферы и океана, 1996 № 6. С. 786–791.
172. Лаверов Н. П. (редактор) Подземное выщелачивание полиэлементных руд // М.: Изд-во Академии горных наук, 1998. 446 с.
173. Лаверов Н. П., Барсуков В. Л., Мальковский В. И., Пэк А. А. Гидродинамические условия смещения растворов при формировании секущих рудных жил в слоистых толщах // Геология рудных месторождений, 1995. Т.37, № 4. С. 344–357.
174. Лаверов Н. П., Величкин В. И., Шумилин М. В. Урановые месторождения стран содружества: основные промышленно-генетические типы и их размещение // Геология рудных месторождений, 1992 № 2. С. 3–18
175. Лаверов Н. П., Лисицин А. К., Солодов И. Н. Урансодержащие полиэлементные экзогенные эпигенетические месторождения: условия образования и источники металлов, извлекаемых методами подземного выщелачивания // Геология рудных месторождений, 2000.
176. Лазуков Г. И. Антропоген северной половины Западной Сибири. М Изд-во Моск. ун-та, 1970. 321 с.
177. Лайхтман Д. Л. Физика пограничного слоя атмосферы Л.: Гидрометеониздат, 1961.
178. Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга природной среды. М.: Наука, 1989.
179. Лебедев В. Л. Граничные поверхности в океане М Изд во Моск ун-та, 1986. 192 с.

180. Лебедев В. И. Уровская болезнь и пути борьбы против последствий ядерных взрывов // Вестн. Санкт-Петербургского университета, сер. 2, Геология и География, вып. 2. 1992.
181. Лебедев В. И., Краснова Н. И. Экологические проблемы применения фосфорных удобрений // Acta Universitatis Wroclavensis. № 1607 Wroclaw, 1995.
182. Лисицын А. П., Богданов Ю. А., Лукашин В. И. и др. Металлоносные осадки и их генезис // Геолого-геофизические исследования в юго восточной части Тихого океана. М.: Наука, 1979. С. 289–379.
183. Лисицын А. П., Емельянов Е. М. Геохимический смысл океанских и морских геохимических барьеров и барьерных зон, их классификация и роль в седиментогенезе и рудообразовании // Геология океанов и морей. (Тез. докл. 6-й Всес. школы морской геологии). М. 1984 Т. 1. С. 220–222.
184. Лисицын А. П., Емельянов Е. М., Ельцина Г. Н. Геохимия осадков Атлантического океана: Карбонаты и кремнезем. М.: Наука, 1977. 256 с
- 184а. Метропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И. Геохимия Черного моря. Киев: Наукова Думка, 1982. 173 с.
- 184б. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Хадаковский Н. Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 265 с.
185. Литвин Л. Ф. Современная эрозия почв на сельскохозяйственных землях России // Почвоведение, 1997. № 5. С. 592–599.
186. Литвин Л. Ф., Голосов В. Н., Добровольская Н. Г. и др. Перераспределение цезия-137 процессами водной эрозии почв // Водные ресурсы, 1996. № 3. С. 314–319.
187. Макаров В. И., Самсонов Ю. Н., Королев В. В., Рапута В. Ф. Измерение 3,4-бенз(а)пирена в аэрозолях атмосферы и в ветровом створе от дымовых труб тепловой станции и использование метода математического моделирования для прогноза локального и регионального переноса примеси // Оптика атмосферы и океана, 1996. Т. 9, № 6. С. 837–842
188. Маринов Б. Н., Голованов О. Г. Распределение и формы миграции токсичных компонентов в природных водах на территории Стрельцовского рудного поля // Геоэкологические исследования и охрана недр. М., 1995. № 2.
189. Материалы по геологии и полезным ископаемым центральных районов Европейской части СССР. М.: ОНТИ, 1958. Вып. 1. С. 215–227.
190. Махонько К. П. (Ред.) Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 1996 г.: Ежегодник. Сп-б: Гидрометеиздат, 1998. 127 с.

191. *Махонько К. П.* Ветровой подъем радиоактивной пыли с подстилающей поверхности // *Атомная энергия*, 1992. Т.82, вып. 5. С. 523–531.
192. *Мельников И. В., Самонов А. Е.* Загрязнение радионуклидами и стабильными токсикантами природной среды территории Приаргунского производственного горно-химического объединения. М.: ИГЕМ РАН, 1999. С. 73.
193. *Минералогическая энциклопедия* Под ред К Фрея Недра 1985 512 с.
194. *Михайлов Б. М.* Хемалиты и их практическое значение // Тез. докл XIV Всес. совещания "Глинистые минералы и породы, их использование в народном хозяйстве". Новосибирск: СНИИГГиМС, 1988 С. 61.
195. *Михайлова Е. В.* Зона бокситопоявлений на южной окраине Подмосковного бассейна // *Материалы по геологии и полезным ископаемым центральных районов Европейской части СССР*. М.: ОНТИ, 1958. Вып.1. С. 215–227.
196. *Михеев В. И.* Рентгенометрический определитель минералов М Гос геолтехиздат, 1957. 968 с.
197. *Моисеенков О. В.* Геохимические барьеры в городских ландшафтах / Современные проблемы инженерной геологии и гидрогеологии территорий городов и городских агломераций М · Наука 1987 С. 271–272.
198. *Моря* // Геохимические методы поисков в Прибалтике и Белоруссии Минск: Наука и техника, 1991. С. 60–157.
199. *Нешиба С.* Океанология. М.: Мир, 1991. 414 с
200. *Никитина И. Б.* Геохимия ультрапресных вод мерзлотных ландшафтов. М.: Наука, 1977. 148 с.
201. *Никифорова Е. М., Лазукова Г. Г.* Города таежной зоны. Москва, Перовский район (машиностроение) // Геохимия городских ландшафтов / Под ред. Н. С. Касимова. М.: Изд-во Моск ун-та, 1995 С. 57–90.
202. *Носов А. В., Алексеенко В. А.* Исследование радиоактивного загрязнения рек и малых водоемов в районе тульского цезиевого пятна в 1992 г. // *Метеорология и гидрология*, 1996. №4. С. 25–33.
203. *Носов А. В., Ашанин М. В., Иванов А. Б. и др.* Радиоактивное загрязнение р. Енисей, обусловленное сбросами Красноярского горно-химического комбината // *Атомная энергия* 1993. Т.74, вып. 2. С. 144–150.

204. О состоянии окружающей природной среды Москвы в 1996 г. Государственный доклад. М.: Прима-пресс, 1997. 311 с.
205. Огородников Б. И. Роль лесных пожаров в перераспределении радиоактивных веществ Чернобыльской аварии // Материалы Международной конференции "Радиоактивность при ядерных взрывах и авариях". М.-Спб.: Гидрометеиздат, 2000. С. 56.
206. Орлов Д. С., Милановский Е. Д. Гель-хроматография в почвоведении – возможности и ограничения метода // Современные физические и химические методы изучения почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. С. 94–118.
207. Осипов В. И. Зоны геологического риска на территории Москвы Вестн. РАН. 1994. Т. 64, № 1. С. 32–45.
208. Остановить катастрофы, 1994. № 5.
209. Остеопороз (патогенез, диагностика и лечение) Практическое пособие для врачей. М., 1997.
210. Павлоцкая Ф. И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. М.: Атомиздат, 1974. 216 с.
211. Пегоев А. Н. Практические приемы обработки данных в прикладной гамма-спектрометрии. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 149 с.
212. Перельман А. И. (редактор) Экзогенные эпигенетические месторождения урана: Сборник. М.: Атомиздат, 1965. 324 с.
213. Перельман А. И. Геохимические барьеры // Природа 1975 №10 С. 54–62
214. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 394 с.
215. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М.: Географгиз, 1961. 496 с.
216. Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. 288 с.
217. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М.: Недра, 1968. 331 с.
218. Перельман А. И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1979. 423 с
219. Перельман А. И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с
220. Перельман А. И. и др. Теоретические аспекты техногенной миграции // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. М.: Изд-во ИМГРЭ, 1984. С. 3–8.
221. Перельман А. И. К вопросу о подвижности элементов в процессе выветривания и почвообразования // Почвоведение, 1940. Вып. VIII. С. 78–93

222. *Перельман А. И.* Миграционная способность химических элементов в коре выветривания // Кора выветривания. М.: Изд-во АН СССР, 1956. Вып. 2. С. 92–100.
223. *Перельман А. И.* Опыт применения методов термохимии к изучению почв // Почвоведение, 1947. № 5. С. 287–292.
224. *Перельман А. И., Анохин А. В., Борисенко Е. Н.* Геохимия ландшафта и вопросы миграции радионуклидов (теоретические основы) // Материалы Всесоюзного совещания “Принципы и методы ландшафтно-геохимических исследований миграции радионуклидов”, Суздаль. М.: ГЕОХИ, 1989. С. 46.
225. *Перельман А. И., Борисенко Е. Н.* Интенсивность миграции и концентрации химических элементов в водах земной коры // Геохимия процессов миграции рудных элементов. М.: Наука, 1977.
226. *Перельман А. И., Борисенко Е. Н., Воробьев А. Е. и др.* Геохимия ландшафтов России и радиогеоэкология // Современные изменения в литосфере под влиянием природных и антропогенных факторов / Под ред. акад. В. И. Осипова. М.: Недра, 1996. С. 194–216.
227. *Перельман А. И., Борисенко Е. Н., Самонов А. Е. и др.* Геохимия ландшафтов России и радиогеоэкология М.: Геоэкология 1996. № 3. С. 3–15.
228. *Перельман А. И., Борисенко Е. Н., Самонов А. Е. и др.* Методология составления ландшафтно-геохимических карт территорий, загрязненных радионуклидами // Геохимия, 1993. № 7. С. 1004–1014.
229. *Перельман А. И., Борисенко Е. Н., Самонов А. Е.* Ландшафтно-геохимические основы радиогеоэкологического мониторинга в районах атомных электростанций (АЭС). М.: ИГЕМ РАН, 1993. 179 с.
230. *Перельман А. И., Борисенко Е. Н., Самонов А. Е.* Палеогеохимические ландшафтные карты и их значение для поисков и прогноза рудных месторождений // Геохимические карты и их использование при поисках рудных месторождений. Хабаровск: Дальневост. НИИ мин. сырья, 1979.
231. *Перельман А. И., Воробьев А. Е.* Геохимия горнопромышленных ландшафтов и их систематика // Вестн. Моск. ун-та, сер. 5. География 1995. № 1. С. 16–22.
232. *Перельман А. И., Воробьев А. Е.* Геохимия ландшафта и горная наука // Вестн. горнометаллургической секции. Отделение горных наук. Сб. Горное производство и наука на рубеже веков. М.: АЕН, 1996. С. 47.

233. *Перельман А. И., Воробьев А. Е.* Горнопромышленный геохимический ландшафт как самоорганизующаяся система (экологический аспект) // Синергетика геологических систем. Иркутск: ИЗК, 1992. С. 57–58.
234. *Перельман А. И., Воробьев А. Е.* Ландшафтно-геохимические условия размещения предприятий горной промышленности // Изв. РАН серия Геогр. 1994. №2. С. 50–61.
235. *Перельман А. И., Воробьев А. Е.* Параметры самоорганизации природных геохимических ландшафтов // Изв. РАН, сер. Геогр. 1996. №5. С. 7–20.
236. *Перельман А. И., Гаврилова И. П. и др.* Геохимия почв Срединного региона // Геохимия ландшафтов и география почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. С. 24–37.
237. *Перельман А. И., Досмаилов А. С., Касимов Н. С. и др.* Геохимические барьеры в аридных ландшафтах Казахстана и их значение при поисках рудных месторождений // Топологические аспекты изучения поведения вещества в геосистемах. Иркутск: Наука, 1973.
238. *Перельман А. И., Иванова Т. К.* Отражение проблем радиогеоэкологии России в экспозиции Музея землеведения МГУ // Экологическое образование в ун-тах. 3 Международная конференция. Владимир 1997. С. 254.
239. *Перельман А. И., Иванова Т. К.* Экологическая роль растворенного органического вещества в поверхностных, грунтовых и почвенных водах (на основе методики геохимии ландшафтов) // Материалы Международного совещания “Геохимия биосферы”. Новороссийск, 1999. С. 89
240. *Перельман А. И., Касимов Н. С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрель 1999. 768 с.
241. *Перельман А. И., Касимов Н. С., Кулешова Н. А.* Палеогеохимия ландшафтов и поиски рудных месторождений // Проблемы прикладной геохимии. М.: Наука, 1983. С. 67–72.
242. *Перельман А. И., Касимов Н. С., Проскуряков Ю. В. и др.* Принципы использования геохимии ландшафта и геохимии эпигенетических процессов при геохимических поисках по вторичным ореолам рассеяния // Методика и техника геохимических поисков рудных месторождений. Фрунзе: Илим, 1975.
243. *Перельман А. И., Самонов А. Е.* Геохимия ландшафта и рифтогенез // Вестн. МГУ, сер.5. Геогр. 1986. №3. С. 25–29.
244. *Перфильев Б. В.* Новые данные о роли микробов в рудообразовании // Изв. Геол. Комитета. 1926. Т. 45, № 7. С. 795–819.

245. Петрова Е. В., Сергеев В. И., Шимко Т. Г. Mathematical modeling of a migration process and forecasting solutions for one-,two-,threelayer subsoil of the aeration zone // Applied Geochemistry, 1996 Vol.11, issues 1-2, P. 305–309. Pergamon, Elsevier Science Inc. Great Britain (4.5.-2)
246. Петров Н. Н., Языков В. Г., Аубакиров Х. Б. и др. Урановые месторождения Казахстана. Алматы: Галым, 1995. 264 с.
247. Пиковский Ю. И., Геннадиев А. Н., Голованов Д. Л., Сахаров Г. Н. Картографическая оценка потенциала самоочищения почв от техногенных углеводородов на территории России // География и окружающая среда. М.: Геос, 2000. С. 286–303.
248. Пилипенко Н. Н. Сульфаты горы Соколовой у Саратова Уч зап Саратов, 1926. Т. VI, вып. III. С. 167–179.
249. Полуостров Ямал (инженерно-геологический очерк) Под ред В. Т. Трофимова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1975. 273 с.
250. Полынов Б. Б. Геохимические ландшафты // Географические работы М.: Географгиз, 1952.
251. Полынов Б. Б. Геохимические ландшафты Вопросы географии 33 1946. С. 30–44
252. Полынов Б. Б. Первые стадии почвообразования на массивно-кристаллических породах // Избран. труды. М.: АН СССР, 1956. С. 395–407.
253. Полынов Б. Б. Современные задачи учения о ветивании Изв АН СССР сер. геол. 1944. №2. С. 3–14.
254. Пономарева В. В. Теория подзолообразовательного процесса Биохимические аспекты. М.; Л.: Наука, 1964. 379 с.
255. Почвы, город, экология / Под ред. Г. В. Добровольского М Фонд “За экономическую грамотность”, 1997. 320 с.
256. Пригожин И. Стенгерс И. Порядок из хаоса М Прогресс 1986 432 с.
257. Природа Ямала Колл авторов. Екатеринбург: Наука, 1995. 435 с.
258. Проблемы экологии России / Лосев К. С., Горшков В. Г., Кондратьев К. Я. и др. // Федеральный экологический фонд Российской Федерации. М., 1993. С. 3487.
259. Проскуряков Ю. В. Кислородные барьеры сухих степей Южных Мугоджар // Проблемы геохимии ландшафтов. (Матер. Филиала геогр общ. СССР). 1974.

260. Рапута В. Ф., Садовский А. П., Олькин С. Е и др. Оценка состояния загрязнения города по данным мониторинга снежного покрова // Оптика атмосферы и океана, 1998. Т. 11, №6. С. 602–605.
261. Рапута В. Ф., Садовский А. П., Олькин С. Е. Модель длительного загрязнения местности аэрозольными источниками // Оптика атмосферы и океана, 1997. Т. 10, №6. С. 616–622.
262. Рапута В. Ф., Садовский А. П., Олькин С. Е. Реконструкция выпадений бенз(а)пирена в окрестностях Новосибирского электродного завода // Метеорология и гидрология, 1997. № 2. С. 33–41.
263. Рапута В. Ф., Смоляков Б. С., Куценогий К. П. Оценка содержания в снеге нитратов и сульфатов вблизи нефтегазового факела // Сибирский экологический журнал, 2000. № 1. С. 105–109.
264. Рапута В. Ф., Ходжер Т. В., Горшков А. Г., Куценогий К. П. Некоторые закономерности загрязнения окрестностей Иркутска полиароматическими углеводородами // Оптика атмосферы и океана, 1998. № 6. С. 650–653.
265. Резников М. Е. Топлива и смазочные материалы для летательных аппаратов. М.: Оборонгиз. 1973. 231с.
266. Ретеюм А. Ю. Изучение связей техники и природы // Природа техника, геотехнические системы. М.: Наука, 1978. С. 9–14.
267. Родевич Н. Н. Окружающая среда и здоровье москвичей / Экология и жизнь, 1999. № 1. С. 53–57.
268. Розанов А. Г. Окислительно-восстановительные процессы в морских осадках и методы их исследования // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1988. С. 5–44
269. Рослик А. В., Орлова Е. И. Бюллетень токсикологии гигиены и профпатологии ракетных топлив, 1977. № 26. С. 24.
270. Рослик А. В., Орлова Е. И. Бюллетень токсикологии гигиены и профпатологии ракетных топлив, 1978. №28. С. 121.
271. Савенко А. В. Оценка степени разбавления гидротермального раствора при образовании гидроксида железа в подводных гидротермальных плюмах // Геология морей и океанов. М.: ГЕОС, 1997. Т. 2. С. 178–179.
272. Савенко А. В. Роль гидротермальных оксигидроксидов железа в накоплении кобальта и никеля в металлоносных осадках океана (данные экспериментального моделирования) // Литология и полезные ископаемые, 1999. № 4. С. 432–438.
273. Савенко В. С. Биогенная седиментация, диагенез и генезис пелагических железо-марганцевых конкреций // Докл. АН СССР. 1984 Т. 276, № 2. С. 431–434

274. *Савенко В. С.* Геохимические аспекты биоседиментации // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288, № 5. С. 1192–1196.
275. *Савенко В. С.* О процессах формирования железо-марганцевых конкреций (физико-химический анализ) // Геохимия, 1990. № 8. С. 1151–1160.
76. *Савенко В. С.* О физико-химическом механизме образования пела и ческих железо-марганцевых конкреций // Геология рудных месторож дений, 1981. № 6. С. 105–108.
277. *Савенко В. С.* Почему не растворяются глубоководные железо-мар ганцевые конкреции? // Океанология, 1989. Т. 29, № 2. С. 270–272.
278. *Саленко В. Л., Макаров В. Н., Королев В. В., Рипута В. Ф.* Разработ ка и постановка методики анализа промвыбросов в атмосферу на со держание бенз(а)пирена и углеводородов для создания региональной системы мониторинга. Новосибирск: СО РАН, 1995. С. 51–55.
279. *Самович Д. А.* Минерально-сырьевая база урана Республики Буря тия // Состояние и перспективы развития минерально-сырьевого и горнодобывающего комплексов Республики Бурятия. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 1999. С. 46–48.
280. *Сарнер С.* Химия ракетных топлив. М., 1969. 488 с.
281. *Сахибгареев Р. С.* Вторичные изменения коллекторов в процессе фор мирования и разрушения нефтяных месторождений. М.: Недра 1989. 260 с.
282. *Седова Г. П. и др.* Токсикология, гигиена, индивидуальные средства защиты и профпатология при работе с ракетными топливами // Инф. бюллетень, 1987. С. 26.
283. *Седова Г. Г., Коваленко И. В.* Бюллетень токсикологии гигиены и профпатологии ракетных топлив, 1976. №23. С. 163.
284. *Сергеев В. И., Лапицкий С. А., Шимко Т. Г., Иванова Т. К.* Способы защиты подземных вод от тяжелых металлов в местах складирова ния промышленных отходов // Вода, Экология, Технология. (Мате риалы 3-го Международного Конгресса и Технической выставки Экватэк-98). М., 1998. С. 251.
285. *Сергеев В. И., Сквалецкий М. Е., Кулешова М. Л.* Оценка грунтовой толщи как естественного геохимического барьера на пути миграции токсичных загрязнителей // Труды программы “Университеты Рос сии”. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. С. 285–296
286. *Сергеев Н. Б., Бугельский Ю. Ю., Кузнецова О. Ю.* Распределение зо лота в зоне окисления колчеданных месторождений Урала: Влияние

- состава первичных руд и климата // Геология рудных месторождений 1996. Т. 38, № 4. С. 321–332.
287. *Середин В. В.* Исследование пространственного распределения углеводородов в почвогрунтах и водах на территории, загрязненной нефтью и нефтепродуктами. Пермь, 1998. 103 с.
288. *Слукин А. Д.* Белые латеритные бокситы как продукт сезонных изменений окислительных и восстановительных условий в профиле выветривания // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272, № 1. С. 166–171.
289. *Смирнов С. С.* Зона окисления сульфидных месторождений М. АН СССР, 1955. 336 с.
290. *Солнцева Н. П.* Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 376 с.
291. *Солнцева Н. П.* Структурно-функциональная организация геохимических барьеров и их роль в устойчивости природных систем // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. (Тез. докл. междунар. симп.) М., 1999. С. 43–51.
292. *Солнцева Н. П.* Экогеохимический анализ отдаленных последствий техногенных (ТГ) воздействий // Прикладная геохимия. Вып. 2. Экологическая геохимия. М.: ИМГРЭ, 2001. 514 с.
293. *Солнцева Н. П., Касимов Н. С.* Геохимические барьеры в ландшафтах и техногенез // Уч. записки Тартусского ун-та. 1978. Вып. 475.
294. *Солнцева Н. П., Касимов Н. С.* Техногенные потоки и ландшафтно-геохимические барьеры // Исследования окружающей среды геохимическими методами. М.: ИМГРЭ. МинГео СССР, АН СССР, 1982. С. 15–24.
295. *Сонненфельд П.* Рассолы и эвапориты. М.: Мир, 1988. 478 с.
296. *Сорокин Ю. Н.* Бактериопланктон // Океаниология Биология океана. Т. 1. М.: Наука, 1977. С. 124–132.
297. *Спиваковский В. Б.* Аналитическая химия олова М. Наука 1975 248 с.
298. *Справочник по геохимии* Воиткевич Г. В. Кокин А. В. и др. М. Недра, 1990. 480 с.
299. *Сребродольский Б. И.* О сернокислотном разложении угленосных пород на самовозгорающихся терриконах Донбасса // Литология и полезные ископ., 1974. №6. С. 137–139.
300. *Сребродольский Б. И.* Сернокислотное выветривание гидрослюда и монтмориллонита // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211, № 5. С. 1184–1186

301. *Сребродольский Б. И.* Сернокислотное выветривание карбонатных пород // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237, №1. С. 1182–1183.
302. *Сребродольский Б. И.* Тайны сезонных минералов. М.: Наука, 1989. 145 с.
303. *Сребродольский Б. И.* Фазы минералообразования на терриконах угольных шахт // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. С. 704–705.
304. *Стебаев И. В., Пивоварова Ж. Ф., Смоляков Б. С. и др.* Общая биосистемная экология. Новосибирск: Наука, 1993.
305. *Стебаев И. В., Пшеницына Л. Б., Куценогий К. П. и др.* Возможности применения рентгенофлуоресцентного метода с использованием синхротронного излучения к изучению распределения химических элементов по организмам участникам лесных биогеосистем // Докл. АН СССР. 1999. Т. 366, №4. С. 574–576.
306. *Стебаев И. В., Сагды Ч. Т., Пивоварова Ж. Ф. и др.* Останец Ончалан как натурная модель развития биогеоценозов стоковых серий ландшафтов Убсунурской котловины. Кызыл: Тувинское книжное изд-во, 1991. 182 с.
307. *Страхов Н. М.* Геохимия современного седиментогенеза // Океанология. Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. С. 9–239.
308. *Страхов Н. М.* Локализация рудных стяжений Fe и Mn в Тихом океане и ее генетический смысл // Литология и полезные ископаемые. 1974. № 5. С. 3–17.
309. *Страхов Н. М.* Железорудные фации и их аналоги в истории Земли (опыт историко-геологического анализа процесса осадкообразования). М.: АН СССР. 1947. (Тр. ГИН АН СССР, геол. сер., вып. 73 № 22). 268 с.
310. *Страхов Н. М., Штеренберг Л. Е., Калинин В. В. и др.* Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М.: Наука, 1968. 250 с.
311. *Тайсаев Т. Т.* Биогенная концентрация золота в ландшафтах золото-рудных полей гольцовой зоны // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301, №4. С. 972–976.
312. *Тайсаев Т. Т.* Геохимические ландшафты и экология дельты Селенги // Проблемы географии Байкальского региона. Улан-Удэ: БИРП СО РАН, БГУ, 1997. С. 11–17.
313. *Тайсаев Т. Т.* Геохимия таежно-мерзлотных ландшафтов и поиски рудных месторождений. Новосибирск: Наука, 1981. 136 с.
314. *Тайсаев Т. Т.* Кислородные геохимические барьеры в зонах разломов Байкальского рифта // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282, №4. С. 966–970.

315. *Тайсаев Т. Т.* Способ геохимических поисков рудных месторождений
Авт. свид. СССР № 409181 от 30 ноября 1973 г. Бюлл. Изобрет. 1974
№48.
316. *Тайсаев Т. Т.* Суффозионные ореолы золота и поиски по ним в оль-
цовой зоне // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262, №1. С. 169–171.
317. *Тайсаев Т. Т.* Хариус – биоиндикатор техногенного загрязнения
горных рек Сибири // География и природные ресурсы. 1992. №2.
С. 49–53.
318. *Тайсаев Т. Т., Арсентьева А. Г.* Биогеохимическая индикация пото-
ков рассеяния золотокварцевых месторождений криолитозоны //
Докл. АН СССР. 1991. Т. 316, №4. С. 974–978.
319. *Тайсаев Т. Т., Константинова И. М.* Концентрация золота в ягеле на
золоторудных полях гольцовых ландшафтов // Докл. АН СССР. 1988
Т. 302, №3. С. 706–709.
320. *Тайсаев Т. Т., Поликарпочкин В. В.* Геохимические аномалии на вы-
ходе углекислых минеральных источников – аршаков Витимского
плоскогорья // Ежегодник. 1972. Иркутск: Сиб. Ин-т геохимии, 1973.
321. *Тайсаев Т. Т., Прокопчук С. И.* Золотоносные илы ледниковых озер и
крупность золота в них // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289, №2. С. 494–
497.
322. *Тамбиев С. Б., Демина Л. Л., Богданова О. Ю.* Биогеохимические цик-
лы марганца и других металлов в гидротермальной зоне бассейна
Гуаймас (Калифорнийский залив) // Геохимия, 1992. № 2. С. 201–213.
323. *Таскаев А. А., Воробьев А. Е.* Механизм перераспределения полезных
компонентов в отвальном массиве // Пути повышения комплексного
использования рудного сырья и технологических показателей обога-
щения с применением экологически чистых материалов. Ташкент:
Средазниипромцветмет, 1990. С. 39–42.
324. *Тентюков М. П.* Геохимия ландшафтов центрального Ямала Екате-
ринбург: УрО РАН, 1998. 101 с.
325. *Тихомиров Ф. А.* Радиоизотопы в почвоведении М Изд во Моск ун-
та, 1985. 91 с.
326. *Трубецкой К. Н., Воробьев А. Е.* Геохимические барьеры и возмож-
ности целенаправленного формирования техногенных месторожде-
ний // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. М.: Изд-во МГГУ
1999. С. 190–196.
327. *Трубецкой К. Н., Воробьев А. Е.* Классификация методов воспроиз-
водства минерального сырья // Горн. журн. 1998. №1. С. 30–34.

328. *Трубецкой К. Н., Воробьев А. Е.* Развитие стратегии ресурсовоспроизводящих технологий в горнодобывающем комплексе // Проблемы геотехнологии и недоредования. Екатеринбург: ИГД УрО РАН, 1998 Т.2. С. 7–15.
329. *Трубина К. Н.* Бокситоносные отложения Подмосковного бассейна / Бокситы. Их минералогия и генезис. М.: АН СССР, 1958. С. 335–346
330. Учет дисперсионных параметров атмосферы при выборе площадок для атомных электростанций // Руководство по безопасности АЭС Международное агентство по атомной энергии. Вена, 1980. 106 с.
331. *Ушатинский И. Н., Зоринов О. Г.* Минералогические и геохимические показатели нефтегазоносности мезозойских отложений Западно Сибирской платформы. Свердловск.: Ср. Уральск кн изд-во, 1978 208 с. (Труды Зап. Сиб. НИГНИ. Вып. 96).
332. *Федоров В. В.* Теория оптимального эксперимента. М.: Наука, 1971
333. *Федоров В. В., Успенский А. Б.* Вычислительные аспекты метода наименьших квадратов при анализе и планировании регрессионных экспериментов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1975.
334. *Федоров К. Н.* Физическая природа и структура океанических фронтов. Л.: Гидрометеоздат, 1983. 295 с
335. *Фридман Ш. Д., Квасникова Е. В.* Отчет по НИР Росгидромета “Научно-методическое сопровождение работ по дополнительному обследованию радиационной обстановки и подготовка синтезированных карт плотности загрязнения территории РФ на базе авиационных и наземных обследований”. М.: ИГКЭ, 1993. 120 с.
336. *Фридман Ш. Д., Квасникова Е. В., Глушко О. В. и др.* Миграция цезия-137 в сопряженных геокомплексах Среднерусской возвышенности // Метеорология и гидрология, 1997. № 5. С. 45–55.
337. *Хабиров В. В., Забельский В. К., Воробьев А. Е.* Прогрессивные технологии добычи и переработки золотосодержащего сырья /Под ред Н. П. Лаверова. М.: Недра, 1994. 272 с.
338. *Хант Дж.* Геохимия и геология нефти и газа М Мир 1982 700 с
339. *Харин Г. С.* О роли гальмиролиза и гидротермального выщелачивания в поставке рудного вещества в океан // Геохимия, 1978. № 7. С. 1040–1055.
340. *Химмельблауд Д.* Прикладное неинерционное программирование М Мир 1975.
341. *Хитаров Н. И., Муликовская Е. П.* К геохимии рудничных вод сульфидных месторождений // Проблемы советской геологии, 1935. №8.

342. *Хомяков А. П.* Минералогия ультраабзиситовых щелочных пород М. Наука, 1990. 200 с.
343. *Хорн Р.* Морская химия. М.: Мир, 1972. 399 с.
344. *Челищев Н. Ф., Каштанова Т. А. и др.* Подвижность металлов при кислотном декатионировании Cs – содержащего биотита. Геохимия, 1974 №9. С. 1420–1424.
345. *Черкасов Г. Н.* Условия образования бокситов из глиноземных вод типа речки Юрьевой // Геология месторождений цветных металлов складчатых обрамлений Сибирской платформы. Новосибирск, 1982. С. 39.
346. *Черкасов Г. Н., Светлицкий Н. И. и др.* Высокоглиноземистые образования некоторых минеральных источников Западного Саяна // Геология, гидрогеология и инженерная геология Западной Сибири. Тюмень, 1982. С. 17–128.
347. *Черкашев Г. А.* Геохимия металлоносных осадков рудных районов океана // Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана. С.-Пб.: Недра, 1992. С. 138–152.
348. *Черников А. А.* Комплексные (V, Pd, Pt, Au, U) месторождения онежского типа – новый тип полигенных месторождений // Природные и техногенные россыпи и месторождения кор выветривания на рубеже тысячелетий. М.: ИГЕМ РАН, 2000. С. 379–381.
349. *Черников А. А.* Особенности формирования геохимических барьеров в приповерхностной и глубинной зонах гипергенеза // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. (Тез. докл. междунар. симп.) М.: Изд-во Моск. ун-та. 1999 С. 80–82.
350. *Черников А. А.* Полигенные минеральные ассоциации в формировании крупных и гигантских золото – серебряных, полиметаллически – серебряных и других месторождений // Крупные и уникальные месторождения редких и благородных металлов. С.-Пб.: С -Пб. горный институт, 1998. С. 220–230.
351. *Черников А. А.* Природные сорбенты, их поисково-оценочное и экологическое значение // Изв. РАН, сер. геолог., 1992. № 3. С. 118–126.
352. *Черников А. А., Двуреченская С. С., Органова Н. И. и др.* Аргентит, гипергенный и гипогенный акантит и их роль при накоплении серебра в рудах // Изв. РАН, сер. геолог., 1992. № 12. С. 66–81.
353. *Черников А. А., Дорфман М. Д., Двуреченская С. С.* Особенности образования минеральных ассоциаций криогенного и глубинного гипергенеза // Докл. РАН. 1994. Т. 335, № 4. С. 485–488.

354. Чесноков Б. В. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение десятое – обзор результатов за 1982–1996 гг.) // Уральский мин. сборник. 1997. 7. С. 5–32.
355. Чесноков Б. В. Опыт минералогии техногенеза – 15 лет на горелых отвалах угольных шахт, разрезов и обогатительных фабрик Южного Урала // Уральский мин. сборник. 1999. 9. С. 138–167.
356. Чесноков Б. В., Попов В. А., Никандров С. Н. Тенардит – мирабилитовая минерализация Ильменских и Вишневых гор на Урале – новый тип сульфатной минерализации щелочных массивов // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263, № 3. С. 693–695.
357. Чесноков Б. В., Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М. Наука, 1991. 152 с.
358. Четвертичные отложения, геоморфология и новейшая тектоника Среднего и Нижнего Поволжья. Ч. 2. Объяснит. записка к картам масштаба 1:500000 / Под. ред. Ф. И. Ковальского. Саратов: Изд-во СГУ, 1982. 123 с.
359. Чухров Ф. В. Минералы эфемеры. Природа, 1973.
360. Чухров Ф. В. О едином источнике металлов глубокоководных океанических руд и осадков // Геология рудных месторождений, 1978. №3. С. 3–15.
361. Чухров Ф. В., Бехрин С. И., Ермилова Л. П. и др. К вопросу об аллофанах // Изв. АН СССР, сер. геолог., 1964. № 4.
362. Чухров Ф. В., Ермилова Л. П., Горишков А. И. и др. Гипергенные окислы железа. М.: Наука, 1975. 206 с.
363. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М.: АН СССР, 1955. 672 с.
364. Шваров Ю. В. Алгоритм определения равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем. М., 1982. (дисс... на соиск. уч. степ. канд. геол.-минер. наук.
365. Шварцев С. Л. Общая гидрогеология. М.. Недра, 1996. 424 с.
366. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра 1978. 422 с.
367. Шор Г. М., Афанасьев А. Л. Радиология артезианских бассейнов и обработка урановых месторождений методом подземного выщелачивания // Разведка и охрана недр, 1999. № 2. С. 38–42.
368. Шутов В. Д. Эпигенез океанических базальтов // Литология и полезные ископаемые, 1982. №4. С. 32–42.

369. Щербикова Е. П. Современное минералообразование в техногенных водоемах Южного Урала (Россия) // Тез. докл. IX съезду Минералогического общества РАН. С.-Пб, 1999. 267 с.
370. Экогеохимия городских ландшафтов /Под ред. Н. С. Касимова М. Изд-во Моск. ун-та, 1995. 336 с.
371. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 239 с.
372. Якобсон Г. П. Охрана недр и окружающей среды при геологоразведочных работах на нефть и газ // Воды нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра, 1989. С. 112–119.
373. Яковлева М. Н. О геохимии алюминия, титана, железа и кремния в условиях сернокислотного выветривания (в связи с вопросом о происхождении бокситов) // Бокситы. Их минералогия и генезис. М.: АН СССР, 1958. С. 120–161.
374. Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Минералогия окисленных руд. Справочное пособие. М.: Недра, 1987. 198 с.
375. Bandy M. C. Mineralogy of three sulfate deposits of Northern Chile / *Amer. Mineral.* 1958. 23, pp. 671–759.
376. Berger W. H. Paleooceanography: the deep-sea record // Emiliani C (eds.) *The Sea*, v. 7. John Wiley & Sons, 1981. pp. 1437–1519.
377. Betzer R. R., Bolger G. W., McGregor B. A., Rona P. A. The mid-Atlantic Ridge and its effect on the composition of particulate matter in the deep ocean // *EOS. - Trans. Amer. Geophys. Union*, v. 55, 1974. 293 p.
378. Borisov M. V., Barsukov V. I. L. Computer models of formation of hydrothermal ore bodies at the expense of metals of the country rocks // *Water-Rock Interaction (WRI-7)*, 1992. Balkema, Rotterdam, 1575–1578.
379. Brewer P. G., Spencer D. W. Distribution of some trace elements in Black Sea and their flux between dissolved and particulate phases // *The Black Sea: Geology, Chemistry and Biology*. Tulsa (Okla), 1974. p. 137–143.
380. Cheng L. Marine Pleuston-Animals at the sea-air interface // *Oceanography and Marine Biology* / H. Barnes. L.(ed.): George Allen and Unwin Ltd., 1975. p. 181–212.
381. Clarke F. W., Washington H. S. The Composition of the Earth's Crust U.S. Geol. Survey Prof. Paper, N127, 1924, pp. 117.
382. Crane K. Hydrothermal stress drops and convective patterns at the mid oceanic spreading centres // *Tectonophysics*, 1979, v.55, No 1–2, 1979. p. 215–238.

383. *Diem D., Stumm W.* Is dissolved Mn^{2+} being oxidized by O_2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1984 V. 48. № 7. P. 1571–1573.
384. Disposal Unit Source Term. NUREG GR 6041, BNL-NUREG 52375 Washington, DC 20555, 1993.
385. *Dubinina G. A.* The role of microorganisms in the formation of the recent iron-manganese lacustrine ores // *Geology and Geochemistry of Manganese*. V. 3. Budapest. 1980. P. 305–326.
386. *Ehrlich H. L.* The formation of ores in the sedimentary environment of the deep sea with microbial participation: the case for ferromanganese concretions // *Soil Sci.* 1974. V. 119. № 1. P. 36–41.
387. *Emelyanov E. M.* Basins of the Baltic Sea - traps for elements. Finnish Marine Research, 253, 1986. p. 79–96.
388. *Emelyanov E. M.* Biogenic sedimentation in the Baltic Sea and its consequences // B. Winterhalter (eds.). *The Baltic Sea. Geologian tutkimuskeskus*. Espoo, 1988. p. 127–136.
389. *Emelyanov E. M., Shimkus K. M.* *Geochemistry and Sedimentology of the Mediterranean Sea*. D.Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland, 1986 553 p.
390. *Feasby D. G.* Environmental restoration of uranium mines in Canada progress over 52 years. Planning for environmental restoration of uranium mining and milling sites in central and eastern Europe. IAEA-TECDOC 982, 1997.
391. *Feely R. A., Baker E. T., Marumo K. et al.* Hydrothermal plume particles and dissolved phosphate over the superfast-spreading southern East Pacific Rise // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. № 13. P. 2297–2323.
392. *Feely R. A., Massoth G. J., Baker E. T. et al.* The effect of hydrothermal processes on midwater phosphorus distribution in the North East Pacific // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 96. № 3–4. P. 305–318.
393. *Feely R. A., Massoth G. J., Trefry J. H. et al.* Composition and sedimentation of hydrothermal plume particles from North Cleft segment, Juan de Fuca Ridge // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. № 3. P. 4985–5006
394. *Fisher B.E.A.* // *Atmosph. Envir.* 1983, v.17, p.1865–1880.
395. *German C. R., Campbell A. C., Edmond J. M.* Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Modification of trace element dissolved fluxes // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1991. V. 107. P.101–114.
396. *Goldberg E.D.* Marine geochemistry. 1. Chemical scavengers of the sea // *J. of Geology.* 1954. V. 62. № 3. P. 249–265.

397. Golosov V. N., Walling D. E., Panin A. V. et al. The spatial variability of Chernobyl-derived ^{137}Cs inventories in small agricultural drainage basin in Central Russia 11 years after the Chernobyl accident. *Applied Radiation and Isotopes*, 51, 1999, p. 341–352.
398. Grundmanis V., Murray J. Aerobic respiration in pelagic marine sediments // *Geochim et Cosmochim Acta* 1982 V 46. № 6. P. 1101–1120.
399. Guseva O. A., Solntseva N. P. Modelling of Oil Bearing and Oil Yielding Capacities of Tundra Landscape Soils at European Part of Russia // *Proceedings of the 4-th International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface*, 1996, pp. 417–420.
400. Hartmann M. Evidence for early diagenetic mobilization of trace metals from discolorations of pelagic sediments // *Chem. Geol.* 1979. V. 26. № 3 4. P. 277–293.
401. Hartman M. *Sur Geochemie von Mangan und Eisen in der Ostsee* Berlin Meyniana, Bd. 14, No 53, 1964. p. 3–20.
402. Haymon R., Kastner M. Hot springs deposits on the East Pacific Rise at 21° N: preliminary description of mineralogy and genesis // *Earth and Planetary Sci Letters*, v. 51, 1981. p. 363–381.
403. Heikinian R., Fevrier M., Bischoff J. L. et al., 1980. Sulfide deposits from the East Pacific Rise near 21° N // *Science*, vol. 207, N 4438, p. 1433–1444
404. Hem J. D. Chemical equilibrium and rates of manganese oxidation // *Geol Surv. Water-supply Paper*. 1963. № 1667-A. 64 p.
405. Huckriede H., Meischner D. Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins // *Geochimica et Cosmochimica Acta* v.60, No 8, 1996. pp. 1399–1413.
406. Izrael Yu. A., Stukin E. D., Tsaturov Yu. S. Dynamics of behaviour of the Chernobyl Radionuclides in natural surroundings. In: *International Conference "One decade after Chernobyl: summing up the Consequences of the Accident."* Austria Center Vienna, Austria, Ed. European Commission International atomic energy agency, 1996. p.386–387.
407. Kirchmann R.J. C., Luykx F., Sinnaeve J. (Ed.). *Proceedings of Seminar on Comparative assessment of the environmental impact of radionuclides released during Three Major Nuclear Accidents: Kyshtym, Windscale, Chernobyl.* Luwembourg: Commission of the European Communities, DG-XI. Report EUR 13574. Vol.1. 1990. 606 p
408. Kravchenko, S. M., Veselovsky A. V. New possibilities of improvement of the health of population // www.igem.ru/igem/chem. 1998.

409. Krinsley D., Bieri R. Changes in the chemical composition of pteropod shells after deposition on the sea floor // J. Paleontology. 1959. V. 33. № 4. P. 682-684.
410. Kyasnikova E. V., Golosov V. N., Panin A. V. La migration de ^{137}Cs dans les sols contaminés suite à l'accident de Tchernobyl. Volume des résumés, 16e Congrès Mondial de science du sol, 20-26 août 1998, Montpellier, France. (Полная статья объемом 8 стр. издана на CD).
411. Lapham D. M., Barnes J. H., Downey W. F., Finkelman R. B. Mineralogy associated with burning anthracite deposits of eastern Pennsylvania // Pa. Geol. Surv. Miner. Resour. Rep., 1980, 78, p. 1-82.
412. Manheim F. T. G geochemical profile in the Baltic sea Geochim et cosmochim. Acta, v. 25, N 1, 1961. p. 52-70.
413. McGeary D. F. R., Damuth J. E. Postglacial iron-rich crusts in hemipelagic deep-sea sediment: Geol. Soc. America Bull., v. 84, 1973. p. 1201-1272.
414. McIntyre F. The op millimeter of the ocean Science v 230 N 1974 p 62-77.
415. Metz S., Trefry J. H. Field and laboratory studies of uptake and release by hydrothermal precipitates // J. Geophys. Res. 1993. V. 98. № B6. P. 9661-9666.
416. Michard M. G. Depot de traces de manganese par oxydation C R Acad Sci. Paris. 1969. T. 269. Ser. D. № 19. P. 1811-1814.
417. Monte del M., Rabbi E. Some experimental data on the precipitation and migration of manganese on the seafloor // Arch. Meteor., Geophys Bioklimat. 1979. Ser. A. V. 28. P. 293-299.
418. Muller P. J., Mangini A. Organic carbon decomposition rates in sediments of the Pacific manganese nodule belt dated by ^{230}Th and ^{231}Pa // Earth and Planet. Sci. Lett. 1980. V. 51. № 1. P. 94-114.
419. Nordstrom D. K. The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at 298°K // Geochim / of Cosmochim Acts. Vol 46. 1982. Pp. 601 to 612.
420. Odin G. S., Sen Gupta B. K. Geological significance of the verdine facies. Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo, 1988. p. 205-221.
421. Pollution of Water and Soil by Miscellaneous Petroleum Products. Gen Report N2, Stockholm. 1964. 88p.
422. Rauret G., Firsakova S. (Ed.) The transfer of radionuclides through the terrestrial environment to agricultural products, including the evaluation

of agrochemical practices. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1996. 182 p.

423. *Reimers C. E., Kalthorn S., Emerson S. R., Nealson K. H.* Oxygen consumption rates in pelagic sediments from the central Pacific: first estimates from microelectrode profiles // *Geochim. et Cosmochim. Acta* 1984. V. 48. № 5. P. 903–910.
424. *Rona P. A., McGregor B. A., Betzer P. R. et al.* Anomalous water temperatures over the Mid-Atlantic Ridge crest at 26° N Latitude // *Deep-Sea Res.*, v. 22, 1975. p. 611–618.
425. *Rost R.* The minerals formed on burning heaps in the coal basin of Kladno // *Bull. Intern. Acad. Sci. Boheme.*, 1937, 11, p. 1–7.
426. *Sergeev V. I.* Methods for estimating the properties of soils as geochemical barriers for heavy metals // *ITC Journal*, 1994-1, Special Codata Issue, pp. 29–33 (4.5-1)
427. *Shapiro Ch. (Ed.)* Atmospheric nuclear tests // *Environmental and Human Consequences*. Germany: Springer, 1998. 282 p.
428. *Shcherbakova E.* Mineral associations of the burning dumps of the Russian and European coal basins: similarities and differences // *Minerals of the Carpathians*. Miskolc, 2000, p. 242
429. *Singer P. C., Stumm K.* Acidic mine drainage. The rate determining step // *Science*, 1970, vol. 167, No 3921. P. 1112–1123.
430. *Smith E. E., Shwnate K. S.* Direct oxidation by adsorbed oxygen during acidic mine drainage // *Science*, 1970. Vol. 169, N 3940. p. 98.
431. *Smith R.* Osteogenesis imperfecta - were next? // *The Journal of bone and joint surgery*. 1997.
432. *Suess E.* Mineral phases formed in anoxic sediment by microbial decomposition of organic matter // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 43 No 3, 1979. p. 339–352.
433. *Sung W., Morgan J. J.* Oxidative removal of Mn(II) from solution catalysed by the γ -FeOOH (lepidocrocite) surface // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1981. V. 45. № 12. P. 2377–2383.
434. *Szak6ll S., J6nosi M.* Minerals of Hungary. Miskolc, 1996, 180p.
435. *Trocine R. P., Trefry J. H.* Distribution and chemistry of suspended particles from an active hydrothermal vent site on the Mid-Atlantic Ridge at 26° N // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1988. V. 88. P. 1–15.
436. *Van Breemen N.* (1976) Genesis and solution chemistry of acid sulfate soils in Thailand. *Agric. Res. Rep.* 848, 263 pp. (Ph.D. Thesis).

437. Warner Sir F. & Kirchmann R.J.C. (Ed.). Nuclear test explosions
Environmental and human impacts (SCOPE59). West Sussex, England:
J.Willey & Sons Ltd. 275 p.
438. Yoder J. A., Ackleson S. G., Barber R T e a A line in the sea Na u e
v. 371, 1994. pp. 689–690.
439. Hřávek V., Ondruš P. Mineralogy of recently formed sublimates from
Kateřina colliery in Radovanice, Eastern Bohemia, Czech Republic//
Věstník česk. geol. úst., 1997. 3. pp. 289–302

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ (Н С Касимов)	3
1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ УЧЕНИЯ О ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ	6
1.1. Становление и развитие учения о геохимических барьерах (Н. С. Касимов, Е. Н. Борисенко)	6
1.1.1. Становление теории геохимических барьеров	6
1.1.2. Геохимические барьеры в гидротермальных системах	11
1.1.3. Геохимические барьеры и геохимические методы поисков рудных месторождений	16
1.1.4. Геохимические барьеры в природных ландшафтах	19
1.1.5. Геохимические барьеры в техногенных ландшафтах	30
1.1.6. Изменения природной среды и формирование геохимических барьеров	35
1.2 Роль структурно-функциональной организации геохимических барьеров в миграции – аккумуляции вещества и устойчивости функционирования природных систем (Н. П. Солнцева)	37
1.3 Концепция прямых и обратных связей биоты с геохимическими барьерами в ходе развития катенных серий геохимических ландшафтов (И. В. Стебаев, К. П. Куценогий, Л. Б. Пшеницына, В. В. Молодцов)	55
1.4. Радиальные геохимические барьеры на обзорных картах России (И. П. Гаврилова, М. Д. Богданова)	61
1.5 О классификации геохимических барьеров (В. А. Алексеенко)	69
1.6. Барьерные зоны в океане (Е. М. Емельянов)	77
1.6.1. Классификация барьеров и барьерных зон	79
1.6.2. Характеристика некоторых барьеров и барьерных зон	81

1.6.3. ГХБЗ и рудообразование	90
1.6.4. Прогнозирование и поиск руд морского генезиса	104
2 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ПРИРОДНЫХ ГЕОСИСТЕМАХ	108
2 1 Геохимические барьеры в урановом рудообразовании (В. И. Величкин, В. Н. Левин).....	108
2.1.1. Основные черты поведения урана в водной среде	109
2 1 2. Геохимические барьеры и процессы уранового рудообразования	110
2 2. Геохимические барьеры в магматогенных гидротермальных системах U и Pb-Zn месторождений (И. В. Мельников, В. В. Горбунов)	124
2 3. Геохимические барьеры в экзогенных рудообразующих системах коры выветривания (Ю. Ю. Бугельский)	131
2 4. Геохимические барьеры как фактор, определяющий минеральные парагенезисы при сернокислотном выветривании (Ю. В. Ваньшин)	139
2 5 Особенности формирования геохимических барьеров в приповерхностной и глубинной зонах гипергенеза (А. А. Черников)	154
2 6 Геохимические барьеры краевых зон болот Озерной Мещеры (И. А. Авессаломова)	162
2 7 Эпитермальный геохимический барьер подводных гидротерм (А. В. Савенко).....	175
2 8. Генезис железомарганцевых конкреций океана (В. С. Савенко).....	184
3 ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ В ТЕХНОГЕННЫХ И ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМАХ	194
3 1. Геохимические барьеры и формирование техногенных месторождений (А. Е. Воробьев).....	194
3 2. Геохимические барьеры в природных и техногенных системах Байкальской рифтовой зоны (Т. Т. Тайсаев)....	207

3 3	Геохимические барьеры в ландшафтах Центрального Ямала (М. П. Тентюков)	223
3 4	Геохимические барьеры в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна (Е. П. Щербакова, Т. К. Иванова,)	231
3 5	Опыт изучения геохимических барьеров при радиогеоэкологических исследованиях (Е. Н. Борисенко, А. Е. Самонов).....	236
3 6	Миграция и концентрация искусственных радионуклидов (Е. В. Квасникова, В. Н. Голосов)	244
3 7	Зонирование территорий при выборе участков захоронения радиоактивных отходов (А. Е. Воробьев, А. А. Щелкин).....	257
3 8	Факторы миграции и концентрации несимметричного диметилгидразина в ландшафтах (А. П. Ворожейкин, Н. С. Касимов, Т. В. Королева, Ю. В. Проскуряков)	266
3 9	Геохимические барьеры в почвах городских экосистем (на примере Москвы) (Е. М. Никифорова).....	278
4	ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ	290
4 1	Миграционные формы тяжелых металлов и методика их дифференцированного определения (В. В. Добровольский)	290
4 2	Миграция токсичных элементов промышленных отходов в почвах (Т. А. Трифонова, Н. В. Селиванова, Д. В. Карпова, Л. А. Ширкин)	305
4 3	Региональные экологические проблемы России в связи с низким содержанием кальция в грунтовых водах (С. М. Кравченко, А. В. Веселовский, Е. М. Федорова)	313
4 4	Термодинамические модели рудообразования на гидродинамических геохимических барьерах (М. В. Борисов).....	321