

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

На правах рукописи

МЫРЛЯН НИКОЛАЙ ФИЛИМОНОВИЧ

МИГРАЦИЯ ТЕХНОГЕННОЙ МЕДИ И РУБИДИЯ В
ЛАНДШАФТАХ И ИХ НАКОПЛЕНИЕ НА
ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ
(на примере Центральной Молдавии)
(04.00.02—геохимия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Москва — 1981

Работа выполнена в Институте геофизики и геологии АН МССР.

Научные руководители: доктор геолого-минералогических наук, профессор А. И. ПЕРЕЛЬМАН, кандидат геолого-минералогических наук Н. К. БУРГЕЛЯ

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук, А. В. ЩЕРБАКОВ, кандидат геолого-минералогических наук Н. Ф. ГЛАЗОВСКИЙ

Ведущая организация—Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ)

Защита состоится 25 марта 1981 г. в 15-00 часов на открытом заседании специализированного Совета К.002.88.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР (г. Москва, Старомонетный пер., 35).

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах, заверенные печатью) просим направлять по адресу: 109017, Москва Ж-17, Старомонетный пер., 35, ИГЕМ АН СССР, ученому секретарю совета.

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке по естественным наукам Отделения геологической литературы АН СССР.

Автореферат разослан: 23 февраля 1981 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета
канд. геол.-мин. наук

В. П. КАПСАМУН

ВВЕДЕНИЕ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. В ландшафты Центральной Молдавии в результате применения медьсодержащих препаратов ежегодно поступает значительное количество техногенной меди. Медное обогащение ландшафтов в республике приобрело региональный характер. В связи с этим представилось необходимым изучить геохимические особенности миграции техногенной меди, определить масштабы ореолов техногенного рассеяния, выявить геохимические барьеры, осаждающие техногенную медь и разработать рекомендации по ее локализации.

В ландшафтах Центральной Молдавии рубидий контролирует качество ряда экспортных продуктов, с этим связана необходимость определения геохимических условий, обеспечивающих его накопление в ландшафте.

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ:

- 1) изучение распределения и закономерностей миграции техногенной меди в ландшафте;
- 2) определение медно-молибденового отношения в ландшафтах при техногенезе меди;
- 3) исследование поведения техногенной меди на геохимических барьерах с целью разработки практических мер по борьбе с загрязнением;
- 4) изучение миграции и накопления на геохимических барьерах рубидия, определение условий, контролирующих его высокое содержание в ландшафтах.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Охарактеризовано поведение техногенной меди в ландшафтах. Установлены закономерности формирования ореолов ее рассеяния. Выявлены геохимические барьеры, осаждающие техногенную медь. Получены первые сведения о распределении и поведении рубидия в ландшафтах Центральной Молдавии.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ. Разработан способ локализации техногенной меди на искусственном геохимическом барьеце, применение которого позволит предохранить от обогащения медью части территории и значительно сократить размеры водоохранной зоны. Дана рекомендация о размещении необходимых культур в районе выхода на поверхность плиоценовых красноцветов с целью повышения содержания рубидия в конечной продукции.

ОСНОВНЫЕ ВАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ.

- I. Техногенная миграция меди в Центральной Молдавии приводит к ее накоплению в основных компонентах ландшафта.

2. Латеральное распространение техногенной меди определяется процессами механической миграции. Образование ореолов рассеяния меди увеличивает масштабы загрязнения.

3. Техногенная медь осаждается на геохимических барьерах всех типов; максимальные концентрации меди возникают на механическом и щелочном барьерах. На термодинамическом барьере образуется техногенный малахит.

4. Выходы на поверхность плиоценовых красноцветов обеспечивают наибольшее обогащение ландшафтов рубидием.

ОСНОВНОЙ ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ собран автором в течении 4-х лет в центральной части Днестровско-Прутского междуречья. Было исследовано 11 ландшафтно-геохимических профилей (6 из них вошли в описательную часть работы), опробовано 28 обнажений неоген-четвертичных отложений и 72 почвенных шурфа. Содержание меди, молибдена и рубидия проанализировано в 250 образцах горных пород, 356 - почв, 50 - вод, 240 - волны растений.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные положения работы докладывались и обсуждались на конференциях молодых ученых (Кишинев, 1978; Минск, 1979), на семинаре по геохимии микроэлементов в подземных водах и вмещающих комплексах Молдавии (Кишинев, 1980), на Всесоюзном совещании по охране биосфера (Кишинев, 1979), на семинаре по проблемам охраны и рационального использования недр (Севастополь, 1980). По теме работы опубликовано 8 статей.

ПОСТРОЕНИЕ И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Содержание диссертации изложено на 138 стр. машинописного текста, сопровождается 40 таблицами и 60 рисунками. Список использованной литературы включает 209 наименований.

Работа выполнена в лаборатории петрографии и геохимии Института геофизики и геологии АН Молдавской ССР за время пребывания автора в заочной аспирантуре под руководством доктора геолого-минералогических наук, профессора А.И.Перельмана и кандидата геолого-минералогических наук Н.К.Бургели.

Большая часть аналитических определений выполнена сотрудниками центра автоматизации и метрологии АН МССР кандидатом химических наук Д.Н.Измайловой, Е.П.Коптенко, М.П.Абашкиной, И.Н.Беззубовым, О.Г.Нентоем.

Автор пользовался советами и консультациями сотрудников ИГЕМ АН МССР кандидатов геолого-минералогических наук: В.М.Бобринского, М.И.Жеру, В.Л.Дубиновского, а также сотрудников ИГЕМ

АН СССР кандидатов геолого-минералогических наук: Е.Н.Борисенко и Н.А.Озеровой.

Всем указанным лицам автор выражает искреннюю благодарность.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Исследования по геохимии ландшафта в Молдавии были начаты в первой половине 60-х годов под руководством А.И.Перельмана. Дальнейшее развитие они получили в публикациях Е.С.Фельдмана (1968, 1970, 1971). К этому же времени относятся основные работы по изучению микроэлементного состава компонентов ландшафта (И.А.Крупеников, 1963, 1964, 1969; И.З.Рабинович, 1967, 1970; Б.С.Руснак, 1969). Распределению рубидия в горных породах и почвах Молдавии посвящена только одна работа (С.А.Волков, 1964).

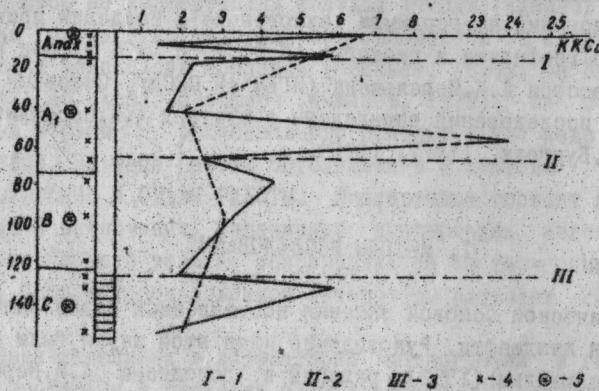
Исследования по геохимии техногенеза в Молдавии проводятся в Институте геофизики и геологии АН МССР с 1976 г. под руководством профессора А.И.Перельмана (ИГЕМ АН СССР). Основные направления этих исследований определены в статьях А.И.Перельмана, А.В.Друми, Н.К.Бургели (1977, 1978).

I. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методической основой решения поставленных задач была выбрана геохимия ландшафта. Руководящие идеи этой науки были разработаны Б.Б.Полыновым (1952), развиты и дополнены А.И.Перельманом (1955, 1966) и М.А.Глазовской (1962, 1964). Ядром методологии геохимии ландшафта является сопряженный анализ, заключающийся в сопоставлении данных о геохимических особенностях горных пород, почв, растений и вод. Сопряженный геохимический анализ позволяет выявлять характер геохимических связей в ландшафте, интенсивность и направление миграции химических элементов. При определении масштабов загрязнения учитывалось, что образование техногенных аномалий сходно с процессами формирования вторичных ореолов рассеяния месторождений. Поэтому для изучения ореолов рассеяния техногенной меди использовались элементы теории геохимических методов поисков месторождений.

Основным объектом исследований являлся ландшафтно-геохимический профиль, в который входили все элементы геохимического сопряжения от водораздела до долины. Для изучения поведения техногенной меди выбирались профили, где прямому техногенному обогащению медью подвергается водораздельная часть, а остальные участки профиля свободны от обработки медьсодержащими препаратами.

При исследовании современных отложений и почв в шурфах основное внимание уделялось изучению геохимических барьеров. С этой целью образцы отбирались не только из средних частей горизонтов, но также из приконтактных участков геохимических барьеров и границ горизонтов. Применение такого метода отбора проб позволяет получать более богатую геохимическую информацию. Его преимущество перед общепринятым методом хорошо видно на рис. I.



Р и с. 1. Распределение техногенной меди: — — — — полученное по данным использованного автором метода отбора проб, — — — общепринятого метода; 1,2 — механические барьеры на границе раздела отложений различной плотности, 3 — граница распространения карбонатов; 4 — место отбора проб по использованной методике, 5 — место отбора проб по общепринятым методу; заштриховано распространение карбонатов

Одновременно с опробованием шурфов проводился сбор растительного материала на площади, прилегающей к шурфу, и на всем участке, подверженном обогащению техногенными соединениями меди. Растительные пробы с этих территорий очищались от следов медьсодержащих соединений.

держащих препаратов. На профилях и в их окрестностях опробовались поверхностьные и грунтовые воды, донные отложения, породы в обнажениях.

Медь и молибден в горных породах, почвах, сухих остатках вод и золе растений определялись количественным эмиссионным спектральным анализом на приборе ДФС - I3. Коэффициент вариации определения меди составлял 12 - 18%, молибдена - 12%. Определение рубидия выполнялось атомно-абсорбционным методом в пламени пропан-бутан-воздух на спектрометре AA-I. Коэффициент вариации для содержания рубидия, превышающего предел обнаружения в 5 раз, составлял 6%. На этом же приборе определялся катионный состав вод.

Измерение pH и Эh вод проводили на приборе pH-340. Определение анионного состава вод осуществляли титрометрическим и колориметрическим методами. При изучении горных пород и почв использовались рентген-дифрактометрический, дифференциально-термический, гранулометрический и минералогический анализы, а также метод электронного парамагнитного резонанса и электронная микроскопия. Статическая обработка данных проводилась на ЭВМ "ЕС-1020".

II. ОПИСАНИЕ ЛАНДШАФТНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОФИЛЕЙ

В работе приведено описание 6 профилей. Для каждого профиля охарактеризовано распределение меди, молибдена и рубидия, их поведение в геохимическом сопряжении элементарных ландшафтов и накопление на геохимических барьерах. Основная часть профилей (№ 1, 5, 6, 8) расположена в районах интенсивного применения медьсодержащих препаратов, а два профиля (№ 10 и II) — на участках, где техногенные соединения меди никогда не использовались.

Район профиля № I (с. Гратиешты) более 70 лет подвергается воздействию медьсодержащих препаратов. Высоким содержанием меди характеризуются все компоненты автономного ландшафта. В почвах значительно превзойден предел допустимой концентрации меди. В результате перераспределения техногенной меди происходит обогащение этим элементом геохимически подчиненных ландшафтов, на-копление ее в русловых и донных отложениях. Основной перенос меди протекает в результате денудации отложений элювиального ландшафта, а также миграций по воздуху медьсодержащих препаратов в

капельно-жидком состоянии. Основной латеральный барьер — механический. Техногенная медь задерживается деревьями, осаждается на террасах. Среди радиальных барьераов наиболее широко распространены щелочной геохимический барьер.

Содержание рубидия в элювиальном ландшафте определяется его концентрацией в сарматских глинах. Рубидий, как и медь, накапливается в аккумулятивном ландшафте, но контрастность его распределения на профиле значительно ниже.

Профиль № 6 расположен в правом борту долины р.Днестр. Высоким содержанием меди характеризуется только элювиальный ландшафт. Миграции меди в нижние части профиля препятствуют латеральные механический и щелочной барьеры. Щелочной барьер возникает на границе распространения карбонатсодержащих отложений. Этот же барьер ограничивает радиальное распространение меди. Распределение рубидия контролируется его содержанием в породах профиля. Самые высокие содержания рубидия отмечаются в плиоценовых красноцветах. Поэтому на участках развития этих пород наблюдается наибольшее обогащение рубидием почв и растений.

Профили №№ 5, 8 расположены в районе Центральных Карп. Здесь распределение техногенной меди в геохимическом сопряжении элементарных ландшафтов отличается наибольшей контрастностью. Содержание меди в русловых и пойменных отложениях превышает ее количество в отложениях элювиального ландшафта. В современных аллювиальных отложениях в местах наибольшего скопления остаточных количеств медьсодержащих препаратов образуется техногенный малахит. Медь осаждается на механическом и щелочном латеральных барьерах. Она также концентрируется на испарительном, сорбционном, щелочном, глеевом, сорбционно-кислородном и термодинамическом барьерах. На термодинамическом барьере медь накапливается в виде техногенного малахита.

Распределение рубидия малоконтрастно. Незначительное обогащение элементом характерно для аккумулятивных ландшафтов. Рубидий накапливается на сорбционно-щелочном радиальном барьере.

На рис. 2 обобщены наиболее характерные черты поведения техногенной меди и рубидия в ландшафтах Центральной Молдавии.

Профиль № 10 расположен в районе с. Каприана, где медьсодержащие препараты никогда не применялись. Распространение меди в геохимическом сопряжении элементарных ландшафтов слажено. Обогащение русловых отложений медью обязано образованию ореолов рассеяния техногенной меди с участков, расположенных выше по

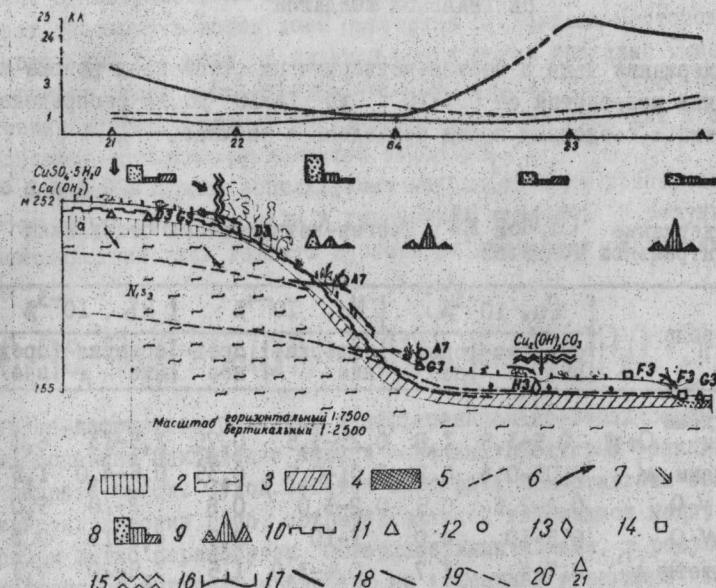


Рис. 2. Ландшафтно-геохимический профиль № 5: I — лессовидные суглинки, 2 — глины, 3 — дельвийские суглинки, 4 — донные осадки, 5 — водоносные горизонты, 6 — направление миграции элементов с водами, 7 — направление миграции меди по воздуху, 8 — коэффициент биологического поглощения Cu, Mo, Rb , 9 — коэффициенты водной миграции Cu, Mo, Rb ; геохимические барьеры по А.И. Перельману (1978): 10 — щелочный, 11 — сорбционный, 12 — кислородный, 13 — термодинамический, 14 — испарительный, 15 — механический, 16 — биогеохимический; график содержания элементов в современных отложениях; 17 — медь, 18 — молибден, 19 — рубидий, 20 — местонахождение шурфа и его номер

текущему. Распределение рубидия носит тот же характер, что у меди.

Профиль № II расположен в Бельцкой степи на участке, свободном от применения медьсодержащих препаратов. Переотложение природной меди за счет механической миграции обеспечивает незначительное накопление элемента в геохимически подчиненном ландшафте. Медь осаждается на щелочном и глеевом радиальных барьерах. Интенсивность ее водной миграции характеризуется средними значениями.

III. ПОВЕДЕНИЕ ТЕХНОГЕННОЙ МЕДИ В ЛАНДШАФТАХ
ЦЕНТРАЛЬНОЙ МОЛДАВИИ

Содержание меди в неоген-четвертичных отложениях района исследований колеблется от $0,1 \cdot 10^{-3}$ до $14 \cdot 10^{-3}\%$. Ее распределение по типам осадочных пород приведено в таблице.

Таблица
Содержание Cu, Mo и Rb в неоген-четвертичных отложениях
Центральной Молдавии

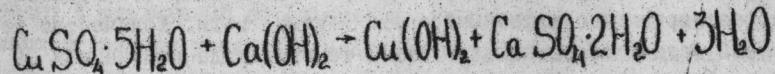
Порода	Cu, $10^{-3}\%$		Mo, $10^{-4}\%$		Rb, $10^{-3}\%$	
	содержание	среднее	содержание	среднее	содержание	среднее
Лессовидные суглинки Q-I-II	0,5-3,5	1,8	0,25-3,5	0,75	2,5-13	6,3
Известняки M	0,05-0,4	0,2	0,01-0,7	0,35	0,5-4,0	1,5
Пески N-Q	0,2-2,5	0,5	0,2-3,0	0,8	2-10	5,0
Глины N-Q	0,5-10	4,0	1-10	2,5	4,5-18	9,1
Красноцветы N ³	0,7-4	1,7	0,4-3,0	1,5	3,5-20	7,5

Наибольшие концентрации меди характерны для сарматских и плиоценовых глин. Минералом концентратором меди является монтмориллонит. С этим связана наибольшая обогащенность меди бентонитовых плиоценовых глин, где количество монтмориллонита достигает 85%. Аномальные содержания меди в породах вызваны процессами ее гипергенного эпигенетического перераспределения. Высокими концентрациями меди отличаются прослои окжелезненных песков и оглеенных глин, имеющие ограниченное распространение. Среднее содержание меди в неоген-четвертичных отложениях не превышает кларака осадочных пород, поэтому горные породы не могут являться источником повышенных концентраций меди в ландшафтах Центральной Молдавии. Количество меди в незагрязненных почвах контролируется ее содержанием в породах и не превышает $7 \cdot 10^{-3}\%$, среднее – $3,5 \cdot 10^{-3}\%$.

Единственной причиной высоких содержаний меди в ландшафтах Центральной Молдавии является интенсивное применение медьюсодержащих препаратов. На участие прямого обогащения техногенными соединениями количество меди в почвах и современных отложениях зависит от стажа обработки и достигает $6 \cdot 10^{-2}\%$. При современ-

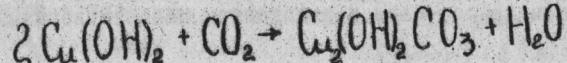
ных нормах расхода медьюсодержащих препаратов такое содержание меди в почвах устанавливается через пять лет после начала обработки. В поверхностных водах этих районов содержание меди не уступает таковому в водах зоны окисления сульфидных месторождений. Региональный фон меди в поверхностных водах Молдавии выше среднесоюзного. Медь концентрируется в растениях. Таким образом, техногенная миграция меди в Центральной Молдавии приводит к ее накоплению в основных компонентах ландшафта.

Наиболее широко используемым медьюсодержащим препаратом является смесь сульфата меди и гидроокиси кальция. В результате взаимодействия этих веществ в растворе протекает следующая реакция:



Рентген-дифрактометрическим и дифференциально-термическим анализами доказано нахождение меди в конечных продуктах реакции в виде гидрата окиси. Сухой остаток препарата представляет собой мелкокристаллический гипс, покрытый пленкой гидроокиси меди. Этот порошок легко переносится поверхностными водами, в результате механической миграции проникает по трещинам в верхние горизонты современных отложений и почв.

В верхних горизонтах почв гидроокись меди испытывает воздействие растворов, обогащенных CO_2 , за счет разложения органических остатков. В результате протекает реакция с образованием малахита:



Техногенный малахит формируется на поверхности кристаллов гипса в виде выделений шаровидной формы, не превышающих в поперечнике 0,6 мк. Образование техногенного малахита протекает повсеместно в зоне применения медьюсодержащих препаратов, но наибольшие скопления его присутствуют в современных отложениях долин. Содержание меди в обогащенных малахитом песчаных прослоях этих отложений достигает процентов.

Слабокислая и нейтральная среда в верхних горизонтах большинства почв способствует растворению техногенного малахита и миграции меди в нижние горизонты, где она вновь осаждается на

различных геохимических барьерах. Поэтому прекращение применения медьсодержащих препаратов в таких почвах со временем приводит к полному освобождению верхних горизонтов от техногенной меди. В современных отложениях и почвах, где с поверхности среда слабошелочная, техногенная медь не мигрирует.

Анализом сухих остатков медьсодержащих препаратов, собранных в поле, установлено большое содержание в них карбоната кальция, что свидетельствует об отсутствии на практике контроля за составом реагентов. Использование в процессе приготовления медьсодержащих препаратов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, частично заменявшийся при контакте с CO_2 воздуха на CaCO_3 , приводит к неполной нейтрализации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В результате этого поверхностные воды обогащаются легкорастворимыми сульфатными соединениями меди. Количество техногенной меди в открытых водоемах в течении года изменяется на несколько порядков и не зависит от щелочно-кислотных условий и химического состава их вод. Максимум содержания меди в поверхностных водах наблюдается в период проведения обработки территории медьсодержащими препаратами. Резкое повышение концентрации меди в водах наблюдается при обильных атмосферных осадках, смывающих ее техногенные соединения с поверхности почв и растительности. Часть меди попадает в поверхностные воды в результате механической воздушной миграции техногенных соединений в капельно-жидком состоянии. После прекращения обработки территории медьсодержащими препаратами происходит резкое снижение содержания меди в поверхностных водах, что, очевидно, связано с нейтрализацией неравновесных в слабошелочных гидрокарбонатокальциевых водах сульфатных комплексов меди и выпадением малорастворимых карбонатов меди.

Грунтовые воды меньше, чем поверхностные, подвержены загрязнению техногенной медью. Количество меди в них не превышает предела допустимой концентрации. Проникновению техногенной меди в грунтовые воды препятствуют геохимические барьеры, осаждающие основное количество элемента. Техногенная медь обладает средней интенсивностью водной миграции. Ее коэффициенты водной миграции изменяются от 0,2 до 3. Установлено, что в процессе переотложения интенсивность водной миграции техногенной меди снижается.

Главную роль в формировании ореолов рассеяния техногенной меди играют процессы механической миграции обогащенных медью минеральных частиц и сухих остатков медьсодержащих препаратов. В результате перераспределения техногенной меди происходит вторич-

ное накопление ее в донных осадках и пойменных отложениях. Количество элемента в них не уступает его содержанию в почвах участков прямого обогащения техногенными соединениями меди. Достоверно установленная максимальная протяженность ореолов (потоков) рассеяния техногенной меди в русловых отложениях - 15 км. Ореолы рассеяния меди формируются в результате ее воздушной механической миграции в капельно-жидком состоянии. Максимальное установленное распространение меди по воздуху - 5 км. Высокое содержание меди в водах рек Центральной Молдавии отмечается на всем их протяжении. Вода Днестра обогащена медью почти на 300-километровом участке. Образование ореолов рассеяния техногенной меди приводит к увеличению ее содержания на площади, значительно превышающей размеры участков, испытывающих прямое обогащение техногенными соединениями меди. В Центральной Молдавии обогащению медью практически подвергается 75 - 80% территории.

Неравномерность распространения техногенной меди в ландшафтах связана с ее осаждением на геохимических барьерах. Накопление техногенной меди установлено на геохимических барьерах всех типов.

Механический барьер. Латеральный механический барьер образуется на участках резкого снижения скорости миграции техногенной меди в составе твердых частиц. Медь концентрируется на террасах, в местных углублениях, долинах, тальвегах оврагов. На механическом барьеере накапливается до 15 КК (кларк концентрации) меди. Мигрирующая по воздуху медь задерживается кронами деревьев. Ее содержание в золе коры таких деревьев достигает первых процентов. Радиальный механический барьер образуется на границах механической обработки почв. Здесь скапливаются вымытые по трещинам сухие остатки медьсодержащих препаратов.

Биогеохимический барьер. Техногенная медь интенсивно накапливается растениями. Она концентрируется преимущественно в листьях. Коэффициенты биологического поглощения техногенной меди (A_{X}^{I}) в отдельных случаях превышают 100. В условиях техногенеза медь относится к элементам сильного биологического накопления. Это способствует повсеместному закреплению техногенной меди в верхних горизонтах почв на биогеохимическом барьеере.

Виды концентрации меди на геохимических барьерах физико-химического типа определяются составом вод, подступающих к геохимическому барьеру. В ландшафтах Центральной Молдавии преобладают кислородные, слабокислые, нейтральные и слабошелочные воды

2 и 3 класса по классификации А.И.Перельмана (1979). Для грунтовых вод характерна слабовосстановительная обстановка без сероводорода – 6,7 классы.

Щелочной барьер. Радиальный щелочной барьер возникает на верхней границе распространения карбоната кальция в почвах и современных отложениях. Концентрации меди вида D2 и D3 образуются в условиях резкой смены pH среды от 6–7 до 8,5. Накопление техногенной меди на щелочном барьере достигает 20 КК. Она локализуется на 2–3 см участке вдоль границы вскипания. Латеральный щелочной барьер возникает на границе выхода на поверхность карбонатсодержащих отложений.

Сорбционный барьер. Концентрация вида G2 и G3 присутствует повсеместно в иллювиальных горизонтах почв. Здесь осаждение меди вызвано повышением глинистости: главный сорбент техногенной меди – монтмориллонит.

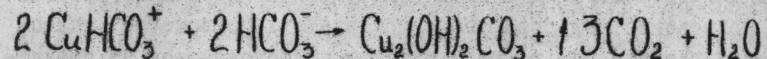
На выходе глеевых грунтовых вод происходит осаждение на кислородном барьере A7 гидроокислов трехвалентного железа. Последние сорбируют мигрирующую в этих водах медь, возникает двойной кислородно-сорбционный барьер A7-G7. В зоне применения медьсодержащих препаратов на этом барьере накапливается до 7 КК меди.

Испарительный барьер. Концентрация меди вида F3 возникает в местах осаждения из вод легкорастворимых солей. Содержание меди на границе испарения вод достигает 8–10 КК. Испарительный барьер существует на поверхности и в профиле современных отложений.

Глеевый барьер. Техногенная медь накапливается в рыхлых аллювиальных отложениях на границе грунтового переувлажнения. Изучение спектров ЭПР образцов из окисленной и восстановленной частей разрезов с известным валовым содержанием меди позволило установить, что в оглеенных горизонтах присутствует до 85% одновалентной меди. Таким образом было доказано, что в супераквальных условиях происходит осаждение техногенной меди на глеевом барьере (виды концентрации C2 и C3) за счет восстановления Cu^{2+} до Cu^+ . Коэффициент обогащения меди на глеевом барьере достигает 5.

Термодинамический барьер. В опесчаненных горизонтах современных аллювиальных отложений присутствуют отдельные выделения коломорфных агрегатов малахита без гипса. Расчетным методом установлено, что основными неорганическими формами миграции меди

в водах, дренирующих горизонты, содержащие малахит, являются $CuHCO_3^+$ и $CuCO_3^-$. При разгрузке этих вод в песчаных горизонтах в условиях снижения парциального давления CO_2 в растворе протекает следующая реакция:



В результате техногенная медь осаждается на термодинамическом барьере H3 в виде малахита.

Субгоризонтальное распространение техногенной меди наиболее эффективно ограничивают механический и щелочной латеральные барьеры. Это явление было положено в основу разработки способа локализации техногенной меди. Доказано, что техногенная медь может быть задержана на искусственном геохимическом барьере, который следует располагать на склоне ниже границы участка, обрабатываемого медьсодержащими препаратами. В качестве осаждающего материала щелочного барьера рекомендована песчано-карбонатная смесь. Разработанный в соавторстве "Способ локализации техногенной меди" решением Государственного Комитета по делам открытий и изобретений признан изобретением.

IV. МЕДНО-МОЛИБДЕНОВОЕ ОТНОШЕНИЕ В ЛАНДШАФТАХ ПРИ ТЕХНОГЕНЕЗЕ МЕДИ

Среднее содержание молибдена в неоген-четвертичных отложениях Центральной Молдавии – $0,75 \cdot 10^{-4}\%$. Распределение молибдена по различным типам горных пород аналогично распределению меди (см. табл.). Наибольшее значение медно-молибденового отношения характерно для лессовидных суглинков. В целом $Cu:Mo$ в породах не превышает 25. В незагрязненных почвах максимальное значение медно-молибденового отношения – 30, в водах – 10, растениях – 6.

Молибден лучше, чем техногенная медь, мигрирует в водах, но слабее накапливается растениями. Он концентрируется на механическом, сорбционном, испарительном и биогеохимическом барьерах. Переопределение молибдена в геохимическом сопряжении элементарных ландшафтов приводит к его накоплению в аккумулятивных ландшафтах. С этим связано уменьшение $Cu:Mo$ в пойменных отложениях и илах.

Применение медьсодержащих препаратов приводит к резкому уве-

личению медно-молибденового отношения в ландшафте. В породах, подверженных прямому обогащению техногенными соединениями меди, $\text{Cu}:\text{Mo}$ возрастает до 50, а в почвах достигает 100. В поверхностных водах $\text{Cu}:\text{Mo}$ варьирует от 25 до 350. Самые большие величины медно-молибденового отношения (до 450) установлены в растениях зоны применения меди содержащих препаратов. Поглощение техногенной меди растениями в ряде случаев сопровождается их обеднением молибденом.

Медно-молибденовое отношение в компонентах ландшафтов является важным показателем эколого-геохимической обстановки. В Центральной Молдавии в условиях высокого медно-молибденового отношения в ландшафте велика возможность возникновения биогеохимической эндемии.

У. РУБИДИЙ В ЛАНДШАФТАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ МОЛДАВИИ

Содержание рубидия в неоген-четвертичных отложениях Центральной Молдавии колеблется в пределах от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ %. Основное количество рубидия в породах содержит глинистые минералы. Наибольшее количество рубидия обнаружено в плиоценовых красноцветах. Здесь концентратором рубидия являются гидроокислы трехвалентного железа.

Почвы в целом богаче рубидием, чем горные породы; среднее содержание элемента в них — $9,2 \cdot 10^{-3}$ %. В поверхностных и грунтовых водах присутствует от $4 \cdot 10^{-7}$ до $5,2 \cdot 10^{-6}$ г/л рубидия. Содержание рубидия в водах не зависит от их минерализации. В золе растений в среднем содержится — $2 \cdot 10^{-2}$ % рубидия, он накапливается в плодах. Растениями концентраторами рубидия являются тростник, рогоз, полынь.

Близость химических свойств и ионных радиусов рубидия и калия указывают на возможность совместного нахождения этих элементов в основных компонентах ландшафта. Однако, проведенный корреляционный анализ установил, что содержание рубидия симбатно калию только в горных породах и почвах (коэффициент корреляции $r = 0,79, 0,75$). Для вод корреляционная зависимость выражена слабее ($r = 0,42$). В растениях определенной связи между содержаниями элементов не наблюдается ($r = 0,23$). Последнее обстоятельство указывает на избирательное накопление рубидия растениями независи-

мо от калия. Коэффициенты биологического поглощения рубидия больше единицы, средний $AxRb = 2,2$, что позволяет отнести его к элементам среднего биологического захвата. Благодаря биологическому круговороту рубидий накапливается в гумусовых горизонтах почв.

Коэффициенты водной миграции рубидия (Kx) колеблются от 0,005 до 0,06, что характеризует его как элемент с очень слабой интенсивностью водной миграции. Значения Kx рубидия несколько выше в ландшафтах лесной зоны. Это объясняется повышенной активностью кислого выщелачивания, протекающего в условиях большего увлажнения, чем в ландшафтах степной зоны. В последних Kx рубидия не превышает 0,4. Низкие величины коэффициентов водной миграции свидетельствуют о незначительной роли этой миграции в процессах его перераспределения в ландшафтах.

Перераспределение рубидия в геохимическом сопряжении элементарных ландшафтов определяется процессами механической миграции. В результате размыва и переотложения верхних горизонтов почв происходит обогащение рубидием современных отложений в долинах и поймах. Коэффициент местной миграции Km , характеризующий отношение содержания элемента в подчиненных ландшафтах к его содержанию в автономных ландшафтах, в среднем составляет 1,5. В результате сортировки материала, подвергшегося переотложению, наибольшее накопление рубидия происходит в донных отложениях. Повышение концентрации рубидия в современных отложениях и почвах подчиненных ландшафтов определяет его содержание в остальных компонентах ландшафта. Несколько увеличивается содержание рубидия в грунтовых водах, растения подчиненных ландшафтов накапливают в 1,5-2 раза больше рубидия, чем те же виды в автономном ландшафте.

Уровень содержания рубидия в автономных ландшафтах определяется его концентрацией в горных породах. Установлено, что повышенное количество рубидия содержат почвы, развитые на сарматских глинах и плиоценовых красноцветах. В районах выхода на поверхность плиоценовых красноцветов растительность в 2-3 раза богаче рубидием, чем на соседних участках. Это явление может быть использовано при планировании посадок культур, нуждающихся в повышении содержания рубидия.

Преобладание механической миграции в процессах переноса рубидия определяет большую роль в его накоплении механического барьера. В качестве механического барьера выступают участки до-

лин и пойм. Этим объясняется повышенное содержание рубидия в современных отложениях подчиненных ландшафтов и ландшафтов, переживших в прошлом луговую стадию (Бельцкая степь).

Целые значения коэффициентов биологического поглощения рубидия свидетельствуют о его накоплении на биогеохимическом барьере. Накопление рубидия в верхних горизонтах современных отложений и почв часто затушевывается постоянной механической обработкой, в результате которой происходит интенсивный вынос глинистых минералов и гумуса, содержащих основное количество рубидия.

Рубидий накапливается на радиальном сорбционном барьере. Концентрации вида G₂ и G₃ возникают на границе горизонтов, обогащенных глинистым веществом. Коэффициент накопления рубидия в иллювиальных горизонтах почв достигает 3. Наибольшее накопление рубидия отмечается при совпадении сорбционного и щелочного барьеров. Сорбционно-щелочный барьер возникает в иллювиальных горизонтах на верхней границе распространения карбонатов. Это вызвано более энергичным поглощением Rb⁺ глинистыми минералами в условиях повышения pH. Большое содержание рубидия в плиоценовых красноцветах объясняется его накоплением в прошлом на сорбционно-щелочном барьере G₄-D₄. Сорбция рубидия гидроокисями железа красноцветов протекала в условиях содовой среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение миграции техногенной меди с помощью методов геохимии ландшафта и методов, разработанных в геохимии для поисков месторождений, позволило получить качественно новую информацию о загрязнении медью окружающей среды в Центральной Молдавии. Получены первые сведения по геохимии рубидия в ландшафтах.

В результате проведенных исследований сделаны следующие научные выводы.

1. Неоген-четвертичные отложения Центральной Молдавии не могут являться источником больших концентраций меди в ландшафте. Последние связаны с интенсивным применением медьюсодержащих препаратов.

2. Латеральное распространение техногенной меди в основном осуществляется процессами механической миграции обогащенных медью твердых частиц и сухих остатков медьюсодержащих препаратов.

В вертикальном направлении миграцию техногенной меди определяют физико-химические процессы. В результате перераспределения техногенной меди происходит ее накопление в современных отложениях геохимически подчиненных ландшафтов. Образование ореолов рассеяния техногенной меди приводит к увеличению масштабов загрязнения.

3. Основным техногенным соединением меди является гидрат окиси. В препаратах, приготовленных с нарушением пропорций реагентов, часть меди находится в виде сульфатных соединений. При взаимодействии сухого остатка медьюсодержащего препарата с растворами, богатыми CO₂, в верхних горизонтах современных отложений и почв образуется техногенный малахит.

4. Техногенная медь обладает средней интенсивностью водной миграции. В процессе переотложения интенсивность ее водной миграции снижается.

В условиях техногенеза медь характеризуется сильным биологическим поглощением.

5. Техногенная медь осаждается на геохимических барьерах всех типов. Среди радиальных барьеров преобладают геохимические барьеры физико-химического типа. В современных отложениях техногенная медь накапливается на щелочном, испарительном, сорбционном, глеевом и термодинамическом радиальных геохимических барьерах. Осаджение меди на термодинамическом барьере сопровождается образованием малахита. Среди латеральных барьеров ведущую роль в накоплении меди играют механический и щелочной барьеры.

6. В условиях техногенеза значительно возрастает медно-молибденовое отношение в компонентах ландшафта. Это служит предпосылкой к возникновению биогеохимической эндемии в Центральной Молдавии.

7. Перераспределение рубидия в ландшафтах определяется процессами механического переноса. Он накапливается на механическом, биогеохимическом, сорбционном и сорбционно-щелочном барьерах. Рубидий характеризуется очень слабой интенсивностью водной миграции. Растения накапливают его независимо от калия. Наибольшее обогащение ландшафтов рубидием происходит в районах выхода на поверхность плиоценовых красноцветов.

В работе даны следующие основные практические рекомендации: для предохранения от избыточного обогащения медью подчиненных ландшафтов следует применять разработанный способ локализации техногенной меди на искусственном геохимическом барьере; для уве-

личения содержания рубидия в нуждающихся культурах рекомендует-
ся размещать их в районах выхода на поверхность плиоценовых крас-
ноцветов.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. Техногенный малахит в почвах Молдавии. Известия АН
МССР, серия физ.-тех. и мат. наук, 1978, № 2, с. 90-91.

2. К вопросу о техногенной меди в ландшафтах Молдавии. —
Тезисы республиканской конференции "Задачи молодых ученых Мол-
давии по повышению эффективности науки в условиях специализации
и концентрации сельского хозяйства". Кишинев, 1978, с. 166-167.

3. О изучении геохимических барьеров в почве. Известия
АН МССР, серия физ.-тех. и мат. наук, 1979, № 3, с. 91-92.

4. Техногенная медь в ландшафтах Молдавии. ДАН СССР, 1980,
том. 251, № 3, с. 696-699 (в соавторстве).

5. Рубидий в почвах Молдавии. В сб.: Минералогия и геохи-
мия Молдавской ССР. Кишинев, 1980, с. 52-70 (в соавторстве).

6. О распределении меди и молибдена в плиоцен-четвертич-
ных отложениях и почвах МССР. В сб.: Минералогия и геохимия
Молдавской ССР. Кишинев, 1980, с. 70-78 (в соавторстве).

7. Медь и молибден в почвах и плиоцен-четвертичных отложени-
ях Молдавии. В сб.: Геологические исследования земной коры Бе-
лоруссии. Минск, 1970, с. 45-47.

8. Геохимия рубидия в ландшафтах Молдавии. Известия АН
МССР, серия физ.-тех. и мат. наук, 1980, № 2, с. 67-75.