

Литература



по геологии

«Наука»

Геохимия техногенных процессов

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Институт геохимии им. А.П. Виноградова

Геохимия техногенных процессов

Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук
И.К. КАРПОВ

5236



МОСКВА
"НАУКА"
1990



Геохимия техногенных процессов. — М.: Наука, 1990. — 176 с. — ISBN 5-02-003215-8.

В сборнике представлены труды I Всесоюзного совещания "Геохимия техногенеза". Широкий спектр обсуждаемых проблем: техногенные геохимические барьеры, методы повышения плодородия почв, процессы техногенного рассеяния и концентрирования элементов, общие геохимические черты антропогенных процессов и факторы эволюции ноосферы, воздействие техногенных объектов на экосистемы и принципы оценки токсичности элементов, гидрогеохимические особенности влияния на подземные воды различных горнорудных предприятий и стоков городов, аналитическая химия природных объектов.

Для геохимиков, экологов, биологов, географов и специалистов по проблемам охраны природы.

Рецензенты *Е. В. Пиннекер, И. Н. Угланов*

Редактор *Т. Н. Шумяцкая*

The book presents the papers of the National Conference devoted to the problems of *technogenous geochemistry*. Topics discussed include *technogenous geochemical barriers*; methods of soil fertility heightening; *technogenous dispersion and concentration of chemical element*; factors involved in *noosphere evolution*; ecological assessment of the toxic elements; *geochemical peculiarities of influence of different minig and other works on underground waters*.

The book is intended for *geochemists, ecologists, biologists, geographers* and those with interest in problems of preservation of surroundings.

Л.В. Таусон

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ ТЕХНОГЕНЕЗА

Определяя геохимию как науку, изучающую химизм геологических процессов, законы рассеяния, миграции и концентрирования атомов химических элементов на Земле, легко понять ее первостепенную роль в познании химических процессов, протекающих в биосфере вследствие хозяйственной деятельности человечества.

Научно-техническая революция и особенно ее технологический этап, начавшийся после 60-х годов нашего столетия и ознаменовавшийся компьютеризацией человеческой культуры, появлением гибких автоматизированных систем, рождением новых материалов и технологий, привел к резкой интенсификации использования ресурсов, прежде всего энергетических.

Например, если в 1960 г. у нас в стране было добыто 148 млн т нефти и всего 45 млрд м³ газа, то в 1986 г. добыча этих ценнейших полезных ископаемых составила 615 млн т и 686 млрд м³ соответственно. Таким образом, за 26 лет добыча нефти у нас увеличилась более чем в 4 раза, а природного газа — более чем в 15 раз. Добыча угля также непрерывно возрастала и к 1986 г. достигла огромной цифры в 750 млн т. Бурный рост добычи энергетических ресурсов, составляющих по стоимости более 90% продукции горнодобывающей промышленности, наблюдался во всем мире. Например, в США ежегодное потребление горючих ископаемых в последние 10 лет составляет 12 т условного топлива на душу населения.

При росте промышленного производства в мире множится количество отходов, захоронение и утилизация которых становится первостепенной и неотложной задачей. Известно, что у нас в стране при добыче и переработке энергетического и минерального сырья ежегодно образуется около 8,5 млрд т отходов, а в теплоэнергетике уже сейчас ежегодно "производится" около 70 млн т золы, которая пока используется всего на 10—15%. Деятельность тепловых электростанций характеризуется еще одним видом отходов — кислыми дымами, которые наносят гигантский урон природе многих стран. Вместе с тем возросло поступление высокотоксичных отходов, среди которых особо опасны радиоактивные отходы атомных электростанций и отходы химической промышленности.

Изучение химизма разнообразных технологических процессов стало предметом особого внимания геохимии, а весь комплекс геохимических проблем, возникающих в связи с хозяйственной деятельностью, может быть объединен понятием геохимии техногенеза.

Все множество проблем этого важного направления геохимии может быть подразделено на три группы: 1) сохранение и улучшение среды обитания (экологическая геохимия); 2) повышение эффективности использования природных ресурсов (технологическая геохимия); 3) увеличение продуктивности биосферы (агрогеохимия).

Гигантский рост промышленного производства на технологическом этапе НТР в настоящее время пришел в противоречие с экологическими равновесиями в природе. В результате в ряде районов наблюдается деградация и разрушение экологических систем. При этом очень часто люди, повинные в этом, осознавая необходимость сохранения природы в общем, не задумываясь разрушают ее в частности ради сиюминутных выгод, которые впоследствии оборачиваются неисчислимыми бедами для общества.

Именно сейчас с особой силой звучат слова нашего великого провидца академика В.И. Вернадского о том, что биосфера химически меняется человеком сознательно и главным образом бессознательно. Сейчас мы начинаем все отчетливее понимать, что хорошо для природы и что плохо. Однако деятельность людей, ведущую к деградации экологических систем, мы часто предотвратить не можем. Нашей большой бедой является и то, что мы не умеем по-настоящему лечить раны, нанесенные природе.

В комплексе проблем экологической геохимии прежде всего следует выделить наиболее опасные для биосферы "болевые точки". При этом нужно иметь в виду, что одни, чаще долговременные процессы, разрушающие природу, имеют глобальный характер и для ликвидации их пагубного влияния, по-видимому, потребуются усилия всего человеческого сообщества. Другие процессы, отрицательно влияющие на природу обширных районов Земли, таят угрозу благополучию целых народов.

Наконец, огромные несчастья природе и людям приносят технологические катастрофы, случающиеся вследствие безответственного отношения к делу лиц, контролирующих технологический режим производственных процессов, или происходящие в результате неожиданных аварий. Примером таких катастроф являются последствия для Рейна пожара на складе токсичных материалов концерна "Сандос" в Базеле (Швейцария), случившегося в начале ноября 1986 г. Рейн и раньше называли "сточной канавой" Европы, однако водоохранные меры позволяли сохранять его в относительной чистоте. По существующим оценкам, в результате базельской катастрофы в Рейн было смыто около 30 т отравляющих веществ. Среди них были пестициды и гербициды и в том числе этилпратион, микроскопические дозы которого смертельны для всего живого, в том числе и для человека. Кроме того, в Рейн было смыто около 2 т чистой ртути, "выловить" которую практически невозможно. Токсический удар неимоверной силы нарушил главную экологическую цепь великой реки Европы, убив ее

планктон, массу рыбы и губительно сказавшись на водоплавающих птицах.

По мнению специалистов, базельская катастрофа причинила Рейну такой ущерб, при котором на восстановление нормальной жизнедеятельности реки потребуется 40—50 лет. Вряд ли нужно говорить о том, какие затруднения вызвала эта катастрофа у миллионов людей, населяющих берега Рейна.

Другой пример техногенных экологических катастроф — Чернобыльская трагедия весны 1986 г. Несмотря на принятые меры, пагубное влияние выброса радиоактивных веществ, и прежде всего радиоактивных Cs^{137} и Sr^{90} , будет ощущаться в зараженных ими районах многие годы.

Не менее трагичным является то, что люди пока не умеют быстро ликвидировать последствия таких катастроф. Разработка методов быстрой очистки территорий и водоемов от токсичных химических и радиоактивных веществ является важнейшей и труднейшей задачей экологической геохимии. Отсутствие таких методов следует считать одним из ведущих факторов риска широкого развития атомной энергетики, определяющим отрицательное отношение к ней многих людей.

Из процессов, пагубно влияющих на природу целых районов, выделяются "кислотные" дожди. Как известно, теплоэнергетика во все возрастающих количествах поставляет в атмосферу окислы азота и серы, которые превращаются во влажных средах в азотную и серную кислоту. Подсчитано, что уже сейчас мировая индустрия ежегодно выбрасывает в атмосферу около 100 млн т двуокиси серы и почти столько же окиси азота. В частности, в настоящее время от этой "техногенной беды" в наибольшей степени страдают южные районы Швеции и Норвегии. По подсчетам скандинавских экологов, в этих районах "кислотные" дожди ежегодно приносят свыше 700 тыс. т сернистого газа. При этом вклад промышленности Швеции и Норвегии составляет всего около 120 тыс. т, остальные же более чем 80% привносятся из промышленных стран Европы и Северной Америки.

В Швеции наибольшему кислотному поражению подверглись озера. В 18 тыс. озер этой страны вследствие кислотного заражения практически исчезла жизнь. При этом наибольший вред озерам наносится весной, когда в них стекает не чистая талая вода, а вода со значительной концентрацией кислот, накопленных за зиму в снегу. В Норвегии реки и озера на площади в 13 тыс. км² сейчас полностью лишены рыбы. В отдельных частях Южной Норвегии среднее многолетнее значение pH осадков составляет 4,1 при норме 5,5.

Закисление почв на 20—30% снижает их плодородие и весьма пагубно сказывается на лесной растительности. В последнем случае кислотное заражение по своему воздействию на деревья аналогично поражению человека раком. Сначала его действие малозаметно и вызываемые им изменения внешне незначительны. Например, как замечено в ФРГ, у внешне здоровых деревьев постепенно отмирают корни. После отмирания части корневой системы дерево гибнет — просто засыхает.

Борьба с "кислотными" дождями, по-видимому, должна разверты-

ваться по двум главным линиям: разработка технологий сжигания топлива, уменьшающих выбросы окислов серы и азота в атмосферу, и нейтрализация пагубного воздействия "кислотных" дождей путем своевременного известкования почвы и водоемов.

Весьма сложной проблемой экологической геохимии является вопрос о захоронении радиоактивных отходов атомной энергетики, отличающихся длительностью пагубного воздействия на биосферу. До последнего времени проблема их захоронения считалась чисто технической. Применявшаяся технология состояла в связывании радионуклидов в боросиликатных стеклах и захоронение их контейнеров в малопроницаемых породах. Однако геохимики показали, что контейнеры с боросиликатными стеклами, помещенные в землю, будут довольно быстро разогреваться до температуры 300° С. В результате при взаимодействии с грунтовыми водами это стекло будет быстро дезинтегрироваться, отдавая в воду сорбированные им радионуклиды. Понятно, что для захоронения отходов на многие тысячелетия необходима такая поглощающая их среда, которая не разрушалась бы при взаимодействии с грунтовыми водами и не давала бы им возможности выщелачивать радионуклиды. Должны быть также определены те геологические обстановки и породы, в которых возможность соприкосновения радиоактивных отходов с грунтовыми водами будет минимальна. Только соблюдение этих двух неперемennых условий может гарантировать людей от заражения биосферы радионуклидами. Таким образом, проблема захоронения радиоактивных отходов приобрела геохимический акцент и привлекла внимание специалистов.

Не так давно известный австралийский геохимик А.Е. Рингвуд сообщил о создании титановой керамики, представляющей собой термодинамически устойчивую ассоциацию из четырех главных минералов: холландита ($\text{Ba}(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), цирконолита ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$), пировскита (CaTiO_3) и рутила (TiO_2). Эта керамика — синрок (сокращение от английских слов: синтетическая порода) — замечательна тем, что слагающие ее минералы способны изоморфно поглощать почти все элементы, содержащиеся в высокоактивных отходах атомной энергетики. Устойчивость этих минералов общеизвестна. Они сохраняются в земных породах более 2 млрд лет.

Вместе с тем для захоронения радиоактивных отходов должны быть испытаны породы с наименьшей пористостью и проницаемостью, достаточно мощные и находящиеся в удалении от населенных мест. С этой точки зрения у нас в стране наиболее удобны и безопасны траппы Сибирской платформы.

Среди глобальных проблем экологической геохимии одно из первых мест занимает судьба озонового слоя, преграждающего доступ к поверхности Земли губительному для живых существ суши ультрафиолетовому излучению. Образуется озон на высотах 20—50 км в результате воздействия ультрафиолетовых лучей на молекулы кислорода. Максимальная концентрация озона наблюдается на высоте 25 км, но и здесь его совсем немного. Если весь озон атмосферы сжать до давления в одну атмосферу, он образует слой всего в 0,5 см, а по весу его количество в атмосфере составляет всего 4 млрд т. Озоновый слой

важен не только своими защитными для жизни свойствами. Поглощение лучистой энергии в зоне образования озона приводит к повышению температуры в этом слое до 70—100° С. Поэтому озоновый слой называют не только "щитом" для всего живого на поверхности Земли, но и "печкой", обогревающей низлежащие слои атмосферы.

Для наблюдения за состоянием озонового слоя в настоящее время создано около 130 озонометрических станций. Как установлено этими измерениями, наибольшее количество озона наблюдается над умеренными широтами.

С начала 70-х годов метеорологов стала тревожить судьба озонового слоя. Одной из причин этой тревоги является то, что в выхлопных газах реактивных двигателей содержатся окислы азота, способствующие, как катализаторы, разрушению озона. При этом, по существующим подсчетам, всего 1 т окиси азота может разрушить более 1000 т озона. Среди веществ, вызывающих распад молекул озона, необходимо указать также на фреоны (фторхлорметаны).

Совсем недавно было обнаружено "окно" в озоновом слое над Антарктидой, причины возникновения которого окончательно не установлены. Не ясно пока и то, с какой интенсивностью расширяется это "окно". Сейчас его площадь определяется в 1 млн км². В связи с возможностями разрушения озонового слоя следует помнить о той опасности, которую таят ядерные взрывы в атмосфере. Исследования показали, что при ядерном взрыве мощностью в одну мегатонну образуется 5 тыс. т окиси азота, способные разрушить более 5 млн т озона. Это говорит о недопустимости испытаний ядерного оружия в атмосфере, которые ведет, например, Франция на атолле Муруроа в Тихом океане.

Вместе с тем приведенные выше цифры показывают, что в результате атомной войны весь озоновый слой будет быстро разрушен. Ведь для того, чтобы разрушить 4 млрд т земного озона требуется всего 800 ядерных взрывов мощностью в одну мегатонну. Уже одно это показывает все безумие расчетов на победу в ядерной войне.

Не менее важными проблемами геохимии техногенеза является изучение условий накопления в атмосфере углекислого газа и экологических последствий этого, а также оценка масштабов и опасностей загрязнения мирового океана и вод суши.

В связи с непрерывно ухудшающейся экологической ситуацией следует всячески приветствовать и поддерживать усилия международных общественных организаций типа "Гринпис", партий "зеленых" и т.д. Вместе с тем вопросы службы охраны природы, как нам представляется, не могут ограничиваться национальными рамками и должны стать объектами внимания и финансовой помощи со стороны как региональных международных сообществ, так и Организации Объединенных Наций.

В нашей стране ряд первоочередных проблем повышения эффективности использования природных ресурсов (технологическая геохимия) должен быть определен с учетом задач перестройки экономики и оценки экономической значимости тех дополнительных ресурсов, ко-

торые могут быть получены при более полном использовании минерального и энергетического сырья.

При добыче минерального сырья главным злом является неполнота извлечения полезных ископаемых из недр и весьма значительные их потери при переработке и обогащении горной массы. Несовершенство технологий обогащения определяется слабой разработанностью теории этих крупномасштабных процессов, ограниченностью числа необходимых для этого реагентов и низким уровнем механизации работ.

Одной из причин технической слабости нашей горнодобывающей промышленности является ее ведомственная рассредоточенность. Уже в течение многих лет она "пестуется" рядом министерств. Как тут не вспомнить русскую пословицу, что "у семи нянек дитя без глаза".

При такой ведомственной разобщенности общими вопросами теории и техники добычи и обогащения минерального сырья заниматься практически некому. Вместе с тем подчиненность предприятий горнодобывающей промышленности различным ведомствам часто приводит к тому, что из добытого минерального сырья извлекаются только те компоненты, за которые отвечает данное ведомство. В частности, при переработке железных руд в отвалы уходят медь, цинк, кобальт и другие цветные, благородные и редкие металлы. Например, из добываемых с большим трудом хибинских апатит-нефелиновых руд извлекается только апатит. Число примеров такого ведомственного подхода к добываемым с большими затратами человеческого труда полезным ископаемым можно было бы многократно увеличить. Часто ценность неизвлекаемых компонентов превышает стоимость извлекаемого сырья, что, естественно, множит убытки. Однако из сказанного ясно, что переход на комплексную добычу и переработку минерального сырья возможен прежде всего при ликвидации ведомственной разобщенности горнодобывающей промышленности.

Целесообразность и существующая техническая возможность комплексной переработки минерального сырья диктует необходимость объединения горнодобывающих предприятий страны в единое Министерство горнодобывающей промышленности, в обязанности которого входили бы комплексная детальная разведка месторождений полезных ископаемых, добыча минерального сырья и его переработка на основе безотходных технологий.

Однако организационная перестройка горнорудной промышленности является только малой долей того, что нужно сделать в плане глубокой комплексной разработки и переработки минерального сырья и значительного роста эффективности этой обычно очень доходной отрасли промышленности.

Естественно, что первым и важным условием этого является установление форм нахождения полезных компонентов осваиваемых месторождений полезных ископаемых, их количественных соотношений и создание таких технологий обогащения и переработки минерального сырья, которые позволяли бы с большой эффективностью извлекать из него максимальное количество полезных компонентов.

Определение форм нахождения и количественных соотношений полезных ископаемых компонентов в осваиваемом пространстве может

считаться важной задачей технологической геохимии, облегчающей разработку и использование оптимальных технологий добычи и переработки полезных ископаемых. В связи с этой задачей следует иметь в виду еще одну сторону применения технологической геохимии. Во многих месторождениях, эксплуатировавшихся десятилетиями, на переработку первоначально шли только богатые руды и извлекалось только ограниченное число полезных компонентов. Все остальное шло в отвалы. Например, в начале века рентабельными считались руды с содержанием меди в 4%, а сейчас при открытой добыче в дело идут руды с концентрацией меди даже в 0,5%. Естественно, что уже извлеченные на поверхность бедные руды старых месторождений сейчас могли бы быть переработаны. При этом из таких руд можно добывать не только основные полезные компоненты, но и элементы-спутники, а поднятую на поверхность измельченную пустую породу использовать для строительных и иных целей.

Наличие бедных руд в отвалах рудников и эфелях обогатительных фабрик позволяет считать такие места техногенными комплексными месторождениями, доступными для открытой разработки и извлечения из них полезных компонентов с помощью новых геотехнологий, включающих различные виды химического и микробиологического выщелачивания.

Весьма важным разделом технологической геохимии следует считать поиск новых видов минерального сырья, пригодных для промышленной переработки и достаточно эффективного извлечения из них полезных компонентов. Необходимость таких новых источников сырья можно продемонстрировать на примере алюминия. Сейчас стало ясно, что на территории Советского Союза в отложениях фанерозоя мы не можем ожидать значительных запасов бокситов. В результате нашей цветной промышленности приходится тратить значительные валютные средства на импорт бокситов. Алюминий, как "металл НТР", будет в дальнейшем потребляться во все больших количествах. Наилучшие условия для его производства — в тех странах, которые имеют не только сырье, но и сравнительно недорогую электроэнергию. Некоторые страны, не имеющие сырья и дешевой энергии, предпочитают свертывать производство алюминия и импортировать его. В последние годы так поступила Япония.

Нашей стране, обладающей крупными источниками дешевой энергии, но практически лишенной традиционного сырья, нужно уделить большее внимание использованию нефелинов, которые пока являются отходами в Хибинах, а также использовать новые источники глиноземного сырья. С одной стороны, им могут стать синныриты, тем более что БАМ почти вплотную подошла к одному из массивов этих пород (Сакунский массив в Чарском горнорудном районе). Комплексная переработка этого сырья обещает дать не только глинозем, но и поташ — ценнейшее калийное удобрение для сельского хозяйства. С другой стороны, источником глинозема могут стать глиноземистые золы бурых углей, которые сейчас накапливаются миллионами тонн в некоторых тепловых станциях. По имеющимся сведениям, в США в последние годы разработана рентабельная гидрометаллургическая

технология получения алюминия из угольной золы, в которой в качестве первого промежуточного продукта получается хлорид алюминия.

У нас в стране существуют три угольных месторождения, зола углей которых имеет содержание глинозема до 32—35% (Экибастузский и Подмосковский бассейны, Азейское месторождение в Иркутской области). В Иркутской области расположен самый крупный в мире солеродный бассейн, который может стать неограниченным источником хлора. Если к этому добавить достаточно дешевую в Восточной Сибири электроэнергию, то станет очевидной целесообразность дальнейшего развития алюминиевой промышленности в Иркутской области, базирующейся на местных, а не традиционных ресурсах (буроугольные зола и сыныриты).

Задача утилизации буроугольных зол в алюминиевой промышленности затрагивает еще одну проблему технологической геохимии: использование для нужд народного хозяйства отходов промышленности. Изучение вещественного состава и форм нахождения элементов в этих отходах является задачей геохимии, решение которой определяет возможности их комплексного использования. У нас в стране каменно- и буроугольные зола утилизируются на 10—12%, в то время как в некоторых развитых капиталистических странах — на 50—60%. Пока эти зола преимущественно используются при производстве цемента, силикатного кирпича, каменного литья и т.д. Среди предприятий, использующих зола, часто упоминается, например, Ангарский цементный комбинат, который уже многие годы с успехом использует угольную зола и шлак местных ТЭЦ в качестве одного из главных компонентов цемента. Аналогичные примеры есть на Украине и в других районах страны. Однако возможности использования зол значительно шире.

Почти все зола каменных и бурых углей содержат около 10% железа, которое частично находится в них в виде мелких сфероидальных выделений, содержащих около 70% железа, легированного марганцем, никелем, ванадием и другими редкими элементами. Эти железистые частицы легко удаляются из золы путем магнитной сепарации и могут с успехом использоваться в качестве сырья при прямом восстановлении железа и для получения порошков для порошковой металлургии.

Кроме глиноземистых зол значительно распространены известковые зола, в которых содержание окиси кальция может достигать 50% (зола березовских углей). Известковые зола характерны для углей КАТЭКа и эстонских горючих сланцев и несомненно составляют не меньшее богатство для страны, чем зола глиноземистые. Однако для этих зол в связи с особенностями их состава нужно определить другие области применения. Наиболее перспективным считается их применение в качестве заменителя негашеной извести, основного до настоящего времени средства известкования кислых почв. Для этих целей может использоваться зола крупных ТЭЦ, полученная в системах сухого золоудаления и лишенная токсичных тяжелых металлов (свинец, мышьяк, ртуть и др.) и канцерогенов (бензпиренов). Последнее достигается при высокотемпературном сжигании угля в крупных ТЭЦ.

Использование зол углей и горючих сланцев в сельском хозяйстве — проблема, связанная с технологической геохимией и агрогеохимией, решающими задачи по повышению продуктивности биосферы.

Наконец, весьма важным разделом технологической геохимии следует считать создание новых искусственных материалов с заранее заданными свойствами. Один пример такого рода материалов был уже приведен выше. Искусственно созданная порода — синрок, представляющая собой, как и естественная порода, ассоциацию минералов, относится к категории керамик и является искусственным материалом с заранее заданными свойствами.

Не менее важной является задача выращивания кристаллов с заранее заданными свойствами. В этом отношении показателен пример создания кристаллов фтористого лития с высоким выходом термостимулированной люминесценции. На основе этого соединения во всем мире в течение многих лет изготавливались порошковые термолюминесцентные детекторы (ТЛД) ионизирующих излучений. По своим свойствам эти материалы должны отвечать требованию равномерного распределения в них детектирующих примесей. Однако порошковые материалы не позволяли создать детектор с повышенной чувствительностью, воспроизводимостью измерений и устойчивостью работы. Недавно в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО АН СССР после многолетних исследований выращены кристаллы фтористого лития с равномерным распределением детектирующих примесей. Полученные на этой основе ТЛД обладают самой высокой чувствительностью к ионизирующему излучению, воспроизводимостью и устойчивостью. Эти свойства позволили использовать монокристаллические ТЛД для индивидуального дозиметрического контроля людей, широкое осуществление которого необходимо в атомной энергетике и многих других отраслях народного хозяйства.

Агрогеохимия изучает миграцию и распределение атомов химических элементов в агросистемах, включающих горные породы, почвы и произрастающие на них культурные фитоценозы. Она исследует физико-химические аспекты плодородия почв, балансы неорганических и органических веществ в почвах и почвенных растворах, оптимальные условия развития культурных растений в различных климатических зонах. Для нашей страны, где на значительных территориях почвы малопродуктивны, развитие агрогеохимии особенно важно. Более 60 млн га занято кислыми почвами с $pH < 5$. При такой кислотности естественных почвенных растворов добавки минеральных удобрений не могут поправить положение, а иногда и усугубляют его, еще больше увеличивая кислотность почв. Например, это нередко наблюдается при внесении в почвы хлористого калия.

Кислотность почв усиливается в результате "кислотных" дождей или внесения в них только кислой органики типа торфа. В связи с этим проблема систематического эффективного известкования почв представляется одной из важнейших в сельском хозяйстве. Ежегодно, по самым скромным подсчетам, требуется производить не менее 500 млн т негашеной извести. К сожалению, имеющиеся ресурсы не позволяют пока этого сделать. В качестве заменителей негашеной

известки пытаются использовать молотые известняковые материалы, эффективность которых во много раз ниже. Решить эту задачу можно путем использования сухих буроугольных и сланцевых зол, в которых значительная часть кальция (до 26%) присутствует в виде оксида и, таким образом, полностью соответствует свойствам негашеной известки. При этом нужно иметь в виду, что во многих случаях золы содержат небольшое количество калия, фосфора и ряд редких элементов, также весьма необходимых растениям. Среди них особенно важны бор, марганец, медь, цинк и др. Таким образом, буроугольные и сланцевые золы могут рассматриваться как комплексные удобрения, существенно повышающие плодородие почв.

Целесообразность использования сланцевых зол в последние годы наглядно продемонстрирована в Эстонии, где ежегодно зола вносится на площади в 330 тыс. га в количестве 3 млн т. Этот агрогеохимический прием повышает урожайность зерновых в среднем на 3 ц/га. Перспективность использования в сельском хозяйстве буроугольных зол была продемонстрирована в Восточной Сибири нашими сотрудниками. Пятилетние опыты по использованию зол показали увеличение урожайности зерновых на 5—6 ц/га и ускорение их созревания на 7—10 дней. Полученные данные говорят о том, что известкование кислых почв страны буроугольными и сланцевыми золами позволит увеличить урожай зерновых на 18—20 млн т.

Среди проблем агрогеохимии центральное место занимает задача повышения плодородия почв. За годы экстенсивного земледелия, процветания монокультур, игнорирования правильных севооборотов, резкого уменьшения внесения навоза и внесения минимальных доз минеральных удобрений под зерновые культуры и картофель резко понизилось плодородие наших и без того бедных почв. И не случайно, несмотря на все усилия селекционеров, урожайность зерновых по стране в течение многих лет остается на уровне 16—17 ц/га. Оскудение почв отмечается не только в зонах с бедными почвами. Особенно сильное снижение плодородия почв отмечено в Центрально-Черноземном, Волго-Вятском и Восточно-Сибирском районах. Вместе с тем в последние десятилетия у нас в стране перестали уделять внимание развитию почвоведения. Оно было исключено из сферы деятельности Академии наук, а в комплексе сельскохозяйственных наук уступило свое лидирующее место другим.

Деградация наших почв требует решительного изменения отношения к ним. Коренные преобразования должны предусматривать не только восстановление запасов элементов, использованных растениями, но также комплексное улучшение агрохимических, агрофизических и агробиологических свойств почв. Иными словами, требуется повсеместный "капитальный ремонт" почв, резко повышающий их плодородие. Еще в 1982 г. М.С. Горбачев на Всесоюзном агрохимическом совещании в Харькове говорил о том, что такой "капитальный ремонт" нам ежегодно нужно осуществлять на 10—12 млн га пашни. В то время такой "ремонт" ежегодно осуществлялся всего на 3 млн га. По-видимому, в связи с продолжающимся падением плодородия почв площади, за которых ежегодно должен осуществляться такой ремонт, следует

увеличить до 18—20 млн га. При этом почвоведы и агрогеохимики должны срочно разработать научные основы технологии коренного преобразования почв применительно к различным их типам, выявить зональные особенности их деградации, соответствующие наборы культур и севообороты, а также возможности использования тех или иных приемов мелиорации.

Одним из перспективных путей коренного преобразования почв является метод ускоренного окультуривания низкоплодородных почв, разработанный ленинградскими агрогеохимиками. Работам по агрогеохимическому преобразованию почв предшествовало почвенно-геохимическое картирование. Карты были составлены на основании детального комплексного исследования почвенного покрова и почвообразующих пород. Одновременное изучение почвообразующих и глубокозалегающих осадочных пород дало возможность выявить среди них возможные мелиоранты, которые в дальнейшем и были использованы для преобразования почв. Старинные крестьянские приемы известкования кислых почв, пескования тяжелых глинистых и глинирования легких песчаных почв проводились при широком использовании местных пород и отходов производства: оболочек песков с повышенным содержанием фосфора, глауконитовых песков, содержащих калий, диктионемовых сланцев, а также "хвостов" Кингисеппского производственного объединения "Фосфорит". Результаты этих работ превзошли все ожидания. В совхозах "Кингисеппский", "Родина" и "Красноозерный" капитальные затраты на коренную агрогеохимическую реконструкцию почв окупались в течение одного сезона. Однако подходы ленинградских агрогеохимиков нельзя считать единственно возможными. У этой задачи может быть несколько способов решения.

Для решения проблемы коренного повышения плодородия почв необходимо создать научно-производственное объединение, которому было бы поручено практическое осуществление этого важнейшего мероприятия, а почвоведом, агрохимикам и агрогеохимикам ВАСХНИЛ, Академии наук СССР и других ведомств следует поручить разработать научные основы технологии коренного преобразования почв применительно к различным зонам страны.

Весьма важным, но в последние годы забытым направлением агрогеохимии является применение в сельском хозяйстве микроэлементов. Развивавшееся академиком Я.В. Пейве, членом-корреспондентом АН СССР В.А. Ковдой, членом-корреспондентом ВАСХНИЛ В.В. Ковальским и др., оно уже начинало давать важные практические результаты. В частности, было показано важнейшее значение для увеличения плодородия почв таких элементов, как марганец, медь, молибден, бор, цинк и кобальт. В целях повышения плодородия почв исследования в этом направлении должны быть восстановлены.

Итак, все проблемы геохимии техногенеза имеют первостепенное значение для жизни человеческого общества, но, несмотря на их исключительную научную и практическую значимость, нужно признать, что мы пока находимся еще в самом начале пути к их решению. Необходимо решительно развивать исследования в этом направлении.

ТЕХНОГЕННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ

Понятие о геохимических барьерах возникло при изучении эпигенетических процессов зоны гипергенеза [12]. Тогда же наметилась и систематика барьеров на основе представлений о формах движения материи и соответствующих им видах миграции химических элементов. Так, в порядке увеличения сложности процессов были выделены механические, физико-химические, биогеохимические и техногенные барьеры. В дальнейшем было признано рациональным разделить все геохимические барьеры на две большие группы: природные и техногенные, причем в каждой группе выделять по три класса — механических, физико-химических и биогеохимических барьеров [9].

За прошедшую четверть века геохимические барьеры привлекли значительное внимание, им специально посвящены многие десятки исследований, в которых освещен широкий круг вопросов: роль барьеров в экзогенном и эндогенном рудообразовании, в образовании геохимических аномалий, изучаемых при поисках рудных месторождений, классификация физико-химических барьеров и виды концентраций на них химических элементов, использование представлений о барьерах в инженерной геологии, в решении проблем окружающей среды и др. [2—7, 10, 11, 14, 16, 17].

Сейчас уже можно говорить о зарождении общей теории геохимических барьеров, многие положения которой имеют прямое отношение и к техногенным барьерам — предмету настоящей статьи. Эти общие положения ниже будут лишь упомянуты со ссылками на литературу, а главное внимание авторы сосредоточат на специфических вопросах геохимии техногенных барьеров.

Техногенные геохимические барьеры — это участки ноосферы, в которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация. Некоторые разновидности техногенных барьеров используются человечеством издавна (накопление солей на испарительном барьере путем отгораживания участков моря или соленых озер, искусственные механические препятствия для задержки снега, движущихся песков, селевых потоков и пр.). В современную эпоху НТР выявились совершенно новые возможности практического использования техногенных барьеров, и в первую очередь при решении вопросов защиты окружающей среды от загрязнения.

При строительстве важное значение приобрело инъекционное закрепление грунтов — цементация пород, в результате которой рыхлая масса превращается в твердый монолит. С этой целью необходимо создавать искусственные (техногенные) щелочные и другие барьеры [14]. С формированием барьеров имеют дело и гидрогеологи, когда зани-

маются закачиванием промышленных стоков в водоносные горизонты. Техногенные барьеры возникают и при подземном выщелачивании руд, при закачке вод в скважины на нефтяных и газовых промыслах с целью поддержания пластового давления (при этом происходит смешение вод, осаждаются кальцит и другие минералы). С помощью техногенных барьеров можно также обогащать руды, утилизировать отходы, формировать техногенные месторождения полезных ископаемых, создавать искусственные лечебные грязи, закреплять удобрения в почвах, решать другие практические задачи. Всем этим определяется прикладное значение исследований техногенных геохимических барьеров для решения проблем окружающей среды, минерального сырья, здравоохранения, сельского хозяйства.

Для характеристики техногенных барьеров следует применять количественные параметры: длину и ширину барьера, его градиент и контрастность. Желательно введение понятия емкости накопления химических элементов. Важным показателем является скорость концентрации элементов на барьере: чем быстрее связываются техногенные элементы, тем большей мощности техногенный поток будет остановлен барьером. Наряду с геохимическими показателями следует использовать и экономические: эффективность и рентабельность барьеров.

С этих последних позиций важно различать *побочные техногенные барьеры*, возникающие стихийно, непреднамеренно, как побочный, а порой и нежелательный результат хозяйственной деятельности, и *искусственные техногенные барьеры* — специально создаваемые для решения определенных практических задач.

Как и природные, техногенные барьеры формируются в различных геолого-географических условиях, т.е. в разных техногенных системах. Уровни организации и масштабы техногенных барьеров также различны — они могут проявляться в техногенных илах, почвах, водоносных горизонтах и в более сложных системах: техногенных ландшафтах (отдельных населенных пунктах, дорожных ландшафтах, территориях горно-обогатительных комбинатов и т.д.), и в еще более крупных образованиях, например зарегулированных бассейнах рек с системой водохранилищ, крупнейших городских агломерациях, морских побережьях с системой портов и т.д., и наконец, во всей ноосфере нашей планеты в целом. Масштабы техногенных барьеров аналогичны макро-, мезо- и микроклимату, рельефу и т.д.

Мы предлагаем различать макро-, мезо- и микротехногенные барьеры, градации выделения которых еще подлежат уточнению. Здесь желательна десятичная шкала с интервалами в целые порядки, например, мощность барьера в метрах по простиранию миграционного потока: микробарьеры — $0,0n-0,n$; мезобарьеры — n ; макробарьеры — $10n-100n$ и более.

В зависимости от направления техногенного потока барьеры разделяются на радиальные (при субвертикальной миграции) и латеральные (при субгоризонтальной миграции). При всем разнообразии геологических и прочих условий формирования техногенных барьеров, при различии размеров их геохимическая сущность часто одинакова, в связи с чем число видов техногенных барьеров сравнительно не-

Виды концентрации химических элементов на физико-химических техногенных барьерах

Класс техногенных барьеров	Состав вод, поступающих к техногенному барьеру с окислительной обстановкой (кислородные и др.)			
	сильнокислые	кислые и слабокислые	нейтральные и щелочные	сильнощелочные
Кислородный А	А1	А2	А3	А4
Сероводородный В	В1	В2	В3	В4
Глеевый С	С1	С2	С3	С4
Щелочной D	Д1	Д2	Д3	—
Кислый E	—	Е2	Е3	Е4
Испарительный F	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4
Сорбционный G	Г1	Г2	Г3	Г4
Термодинамический H	Н1	Н2	Н3	Н4

велико. Так, например, щелочной геохимический барьер вида D1 возникает и при отработке сульфидных месторождений, и на участке металлургического комбината, и в районах выпадения "кислотных" дождей за сотни километров от промышленных центров.

Хотя по механизму процессов концентрации химических элементов техногенные барьеры, так же как и природные, разделяются на механические, физико-химические и биогеохимические, они могут иметь специфические особенности, определяемые техногенезом. Поэтому парагенные ассоциации элементов на природных и техногенных барьерах одного класса и вида могут различаться. Это связано с участием в формировании техногенных барьеров химических соединений, характерных только для ноосферы. Так, на контакте природных вод с водами, загрязненными синтетическими моющими средствами, возникает техногенный щелочной барьер, на котором, помимо катионогенных элементов, за счет образования нерастворимых стеаратов осаждаются и многие анионогенные элементы, нехарактерные для природного барьера этого класса.

Как и в природных условиях, в техногенных системах наиболее изучены физико-химические барьеры, на характеристике которых необходимо остановиться в первую очередь.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОГЕННЫЕ БАРЬЕРЫ

Одна из важнейших особенностей этих барьеров, отличающая их от природных, — возросшее значение органических соединений, спектр которых в ноосфере значительно шире, чем в биосфере. Металло-органические соединения техногенного происхождения существенно меняют характер миграции и концентрации многих элементов. Так, применяемые на многолетних насаждениях нафтенаты меди значительно лучше мигрируют в глеевых грунтовых водах, чем неорганические соединения этого элемента [1]. Они не задерживаются на большинстве

Состав вод, поступающих к техногенному барьеру с восстановительной обстановкой							
бессероводородные (глеевые)				сероводородные и сульфидные			
сильнокислые	кислые и слабокислые	нейтральные и щелочные	сильнощелочные	сильнокислые	кислые и слабокислые	нейтральные и щелочные	сильнощелочные
А5	А6	А7	А8	А9	А10	А11	А12
В5	В6	В7	В8	—	—	—	—
С5	С6	С7	С8	С9	С10	С11	С12
Д5	Д6	Д7	—	Д9	Д10	Д11	—
—	Е6	Е7	Е8	—	Е10	Е11	Е12
Ф5	Ф6	Ф7	Ф8	Ф9	Ф10	Ф11	Ф12
Г5	Г6	Г7	Г8	Г9	Г10	Г11	Г12
Н5	Н6	Н7	Н8	Н9	Н10	Н11	Н12

геохимических барьеров. Все же сходство процессов концентрации химических элементов на природных и техногенных барьерах позволяет во многих случаях использовать природные барьеры в качестве модели техногенных, применять аналогичные принципы систематики.

В зависимости от способа массопереноса выделяются *диффузионные* и *инфильтрационные* физико-химические техногенные барьеры. На *комплексных* барьерах концентрация элементов происходит в результате одновременного протекания нескольких процессов. При встречной диффузионной миграции элементов к барьеру образуются *двусторонние* барьеры, а при наложении различных процессов с разрывом во времени — *совмещенные*.

При классификации техногенных физико-химических барьеров можно использовать принципы, разработанные при изучении природных барьеров. Эта классификация основана на систематике факторов концентрации элементов. Как и в природных условиях, различаются кислородные (А), сероводородные или сульфидные (В), глеевые (С), щелочные (D), кислые (E), испарительные (F), сорбционные (G), термодинамические (H) и прочие серии техногенных барьеров. Концентрация химических элементов на этих барьерах зависит от серии барьера (А, В, С и т.д.) и геохимического класса вод, поступающих к барьеру. По окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям выделяются 12 классов вод, обозначаемых арабскими числами [13]. Систематика классов концентрации элементов на техногенных барьерах также построена по матричному принципу, каждый класс обозначается двойным индексом — А6, В3, D2 и т.д. [9].

В таблице приведены виды концентрации химических элементов на физико-химических техногенных барьерах (выделены барьеры, наиболее пригодные для локализации загрязнения окружающей среды).

Кислородные техногенные барьеры (А). Подобные барьеры возникают, например, при осушении болот, когда понижается кислородная граница. На ее контакте с глеевым горизонтом возникает техногенный

барьер А6, почти полный аналог природного барьера, неоднократно описанного в литературе [2, 8, 9, 11, 17]. В Молдавии на виноградных плантациях мигрирующие с поверхности отрицательно заряженные комплексные соединения металлов, например $\text{Cu}(\text{OH})^-$ или $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^-$ сорбируются гидроокислами Fe^{3+} кислородного барьера. Так, в почвах под многолетними насаждениями возникают концентрации меди на техногенном кислородно-сорбционном барьере (А7—Г7) до 14 КК [6, 15].

Искусственный кислородный барьер А6 создается на станциях очистки питьевых вод от соединений железа. Используемые для водоснабжения подземные глеевые воды здесь распыляются в воздухе, в результате чего Fe^{2+} окисляется и поступающая потребителям вода уже лишена примеси железа (последняя в форме рыжей пленки осаждается на песке, через который фильтруется вода).

Сероводородный и сульфидный техногенные барьеры (В). Эти барьеры очень характерны для участков загрязнения сбросами предприятий пищевой и химической промышленности, содержащих SO_2 и органические вещества. В наилках в результате десульфуризации ($\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$) появляется H_2S , а количество растворенного в воде кислорода резко снижается. Так создаются условия для возникновения сульфидного барьера. На таких участках в Молдавии нами зарегистрировано накопление большого спектра химических элементов: Cu , Pb , Zn , Ni , V , Mn , Cr . Их концентрация в наилках достигает 10 КК [5, 6].

Техногенные сероводородные геохимические барьеры вида В1, В2, В3 характерны для так называемых сернокислых ландшафтов, формирующихся на участках отработки сульфидных руд, вблизи металлургических комбинатов [9]. Перспективно создание искусственных сероводородных барьеров для локализации загрязнения окружающей среды в районах горнообогатительных и металлургических комбинатов.

Глеевый техногенный барьер (С). Он возникает в районах вторичного заболачивания, например в зоне подтопления водохранилищ и прудов, формирования верховодки на орошаемых землях. Постоянное или периодическое переувлажнение приводит к снижению Eh среды и, как следствие, к осаждению на границе оглеения ряда химических элементов. На таком барьере в почвах под виноградниками и поливными садами Молдавии нами зафиксировано накопление техногенной меди до 7 КК. В районах с гумидным климатом наиболее характерны барьеры вида С2, а в степях и пустынях — С3 и С4 (например, при вторичном заболачивании при неумеренном поливе). Характерные для этого класса барьеров элементы — V , Cu , Mo , Se и др. [2, 9, 11].

Щелочной барьер (D). Подобные барьеры также распространены широко. Нами они изучены в степных культурных ландшафтах Молдавии. На рис. 1 изображен ландшафтно-геохимический профиль склона, в нижней трети которого отмечается концентрация техногенной меди (18 КК). Накопление меди происходит на техногенном щелочном барьере D3, роль которого выполняет карбонатное полотно дороги. Это пример латерального барьера.

Радиальные щелочные геохимические барьеры установлены в техногенных почвах и наносах с прослоями карбонатсодержащего материала

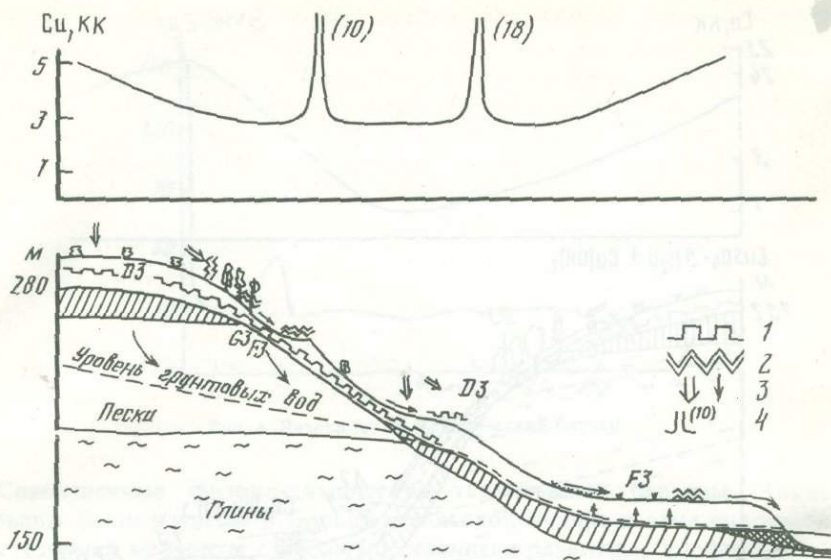


Рис. 1. Техногенные геохимические барьеры в ландшафтно-геохимическом профиле (Центральная Молдавия)

1 — щелочной техногенный барьер (карбонатное полотно дороги); 2 — механический барьер (кроны деревьев, углубления на склонах); 3 — пути миграции элементов-загрязнителей; 4 — содержание (в кларках концентрации) меди на механическом (10 КК) и щелочном (18 КК) барьерах

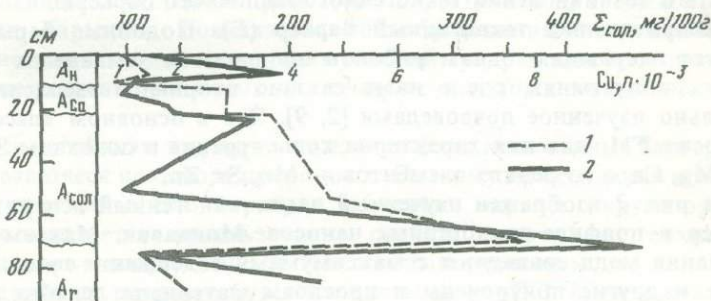


Рис. 2. Техногенный испарительный барьер в профиле засоленных почв

1 — содержание суммы солей в профиле почв (в мг/100 г); 2 — содержание меди (в %)

техногенного происхождения [5]. Так, в культивируемых почвах под многолетними насаждениями встречаются горизонты со строительным мусором карбонатного состава, которые выполняют роль щелочного барьера для мигрирующей в радиальном направлении техногенной меди. Часто в результате механической обработки почвы природный щелочной барьер, существующий на уровне естественного распространения карбонатов в почве, перемещается выше, иногда даже выходит

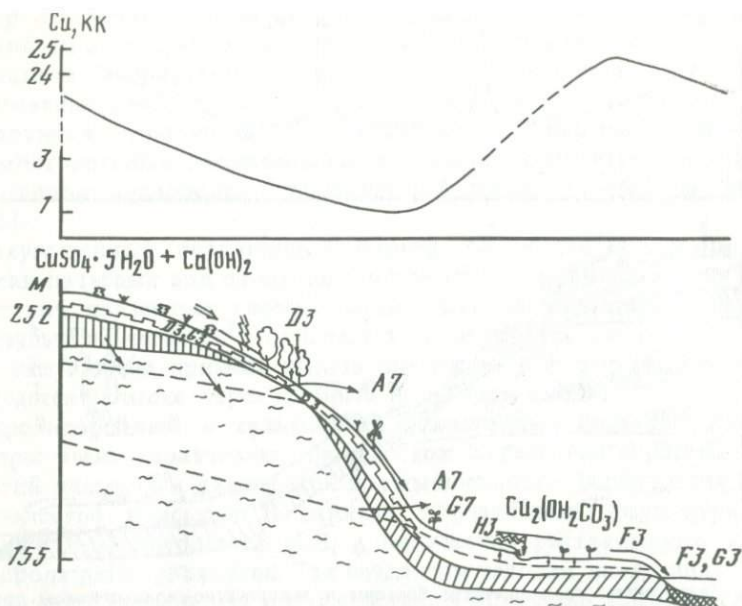


Рис. 3. Техногенные геохимические барьеры в ландшафтно-геохимическом профиле (Центральная Молдавия)

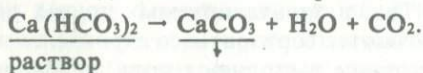
Условные обозначения см. рис. 1

на дневную поверхность. И в этом случае, очевидно, следует говорить о возникновении техногенного щелочного барьера.

Испарительный техногенный барьер (E). Подобные барьеры являются настоящим бичом районов орошаемого земледелия в сухих степях и пустынях, где с ними связано вторичное засоление почв, детально изученное почвоведом [2, 9]. Это в основном классы *F3* и *F7*, реже *F11*, для них характерна концентрация в основном S, Cl, N, Na, Mg, Ca, а из редких элементов — Mo, Sr, Zn.

На рис. 2 изображен изученный нами техногенный испарительный барьер в профиле техногенных наносов Молдавии. Максимумы содержания меди совпадают с максимумами содержания суммы солей. И те и другие приурочены к прослоям материала легкого механического состава, где выпотеваются техногенные грунтовые воды, содержащие повышенное количество меди.

Термодинамические техногенные барьеры (H). Они связаны главным образом с понижением давления и нарушением карбонатного равновесия в водах по известной реакции:



На рис. 3 показан ландшафтно-геохимический профиль с барьером *H3*. Ядохимикаты здесь поступают на водораздел. Максимум на графике связан с накоплением техногенной меди на термодинамическом барьере *H3* в аккумулятивном ландшафте.

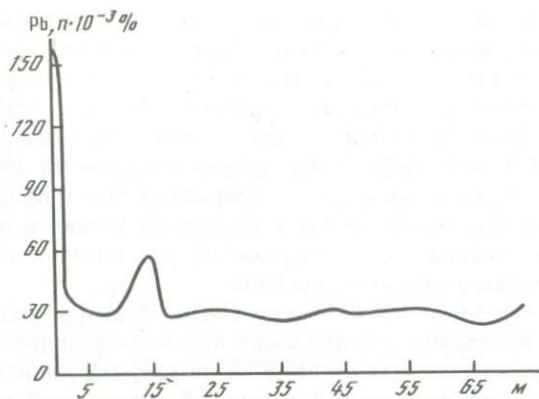


Рис. 4. Латеральный механический барьер

Совмещенные физико-химические техногенные барьеры. Такие барьеры были изучены в Большеземельской тундре в зоне сплошной многолетней мерзлоты с преимущественным развитием торфяно-глеевых почв. В ландшафтах широко распространены природные кислородные, глеевые, сорбционные и совмещенные $A-G$, $C-G$, $A-C$ барьеры. В настоящее время здесь интенсивно ведутся поисково-буровые работы на нефть, которые в результате работы транспорта и загрязнения отходами буровых работ (остатки ГСМ, химических реагентов, металлолома, бытовые отходы, разливы буровых растворов) приводят к техногенному преобразованию ландшафта.

Под влиянием техногенеза происходит перестройка природных геохимических барьеров: появляются новообразованные техногенные барьеры, нетипичные для природных условий тундры, или происходит техногенное усиление типичных для тундры природных геохимических барьеров.

Наиболее устойчивы в тундровых ландшафтах техногенные барьеры, сформировавшиеся на основе природных. Поэтому при создании искусственных геохимических барьеров с целью охраны окружающей среды рекомендуется использование свойств природных геохимических барьеров с искусственным техногенным усилением их.

При аварийных разливах бурового раствора (с $pH > 8$) на контакте его с торфяно-глеевой почвой формируется совмещенный геохимический барьер вида $E3-D6(D7)$, а в зоне разгрузки почвенных вод на участке бурения — $A2-G7$. На буровых площадках в верхней части почвенного профиля отмечается усиление глеевых процессов и формирование барьеров вида $C6-G6$.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ТЕХНОГЕННЫЕ БАРЬЕРЫ

Эти барьеры распространены исключительно широко, чрезвычайно разнообразны, имеют большое практическое значение, но с позиций геохимии изучены сравнительно слабо.

В роли латеральных механических барьеров выступают наземные сооружения, искусственные выемки, посадки деревьев, кустов и т.п.

Транспортируемые поверхностными водами или ветром техногенные продукты задерживаются на таких барьерах, в результате чего возникают техногенные аномалии различной конфигурации и интенсивности. Пример латерального механического барьера показан на рис. 4, где он отчетливо фиксируется вдоль автомобильной дороги. Здесь поставляемые в атмосферу с выхлопами соединения свинца, распространяясь вкрест полотна дороги, задерживаются придорожной растительностью. Осажденные вместе с пылью на ветвях и листьях соединения свинца смываются атмосферными осадками и накапливаются в почве под первым рядом насаждений.

Радиальные механические техногенные барьеры характерны для почв. Так, в Молдавии в черноземах под виноградником происходит накопление техногенной меди (25 КК) на границе плантажа. Различие плотности верхней вспаханной и нижней нетронутой частей почвенного профиля вызывает снижение скорости механической миграции техногенной меди, смываемой с поверхности в составе илистых частиц и сухих остатков пестицидов. На таком же барьере отмечено накопление и техногенного свинца (до 10 КК) в зоне влияния автомобильной дороги.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОГЕННЫЕ БАРЬЕРЫ

Данные барьеры обуславливаются накоплением техногенных элементов культурными насаждениями. На рис. 5 видно, что между содержанием меди в золе и ее концентрацией в почве существует прямая зависимость. Рис. 6 демонстрирует площадное проявление техногенного биогеохимического барьера. Участки повышенного и аномального содержания меди в золе растений соответствуют виноградникам, где долговременно применялись медьсодержащие препараты. Накопленная растением медь частично возвращается с листовым опадом, закрепляясь в верхней части гумусового горизонта.

На техногенном биогеохимическом барьере также выявлено накопление свинца и цинка. Для свинца механизм биологического накопления, вероятно, имеет отличную природу: элемент поступает в растение не через корневую систему, а в результате проникновения непосредственно в ткань листа из осаждающейся на его поверхность придорожной пыли.

СОЗДАНИЕ ИСКУССТВЕННОГО ТЕХНОГЕННОГО БАРЬЕРА ДЛЯ БОРЬБЫ С ТЕХНОГЕННЫМ ЗАГРЯЗНЕНИЕМ МЕДЬЮ

В Молдавии в связи с развитием садоводства и виноградарства актуальна проблема загрязнения среды медью, техногенные соединения которой накапливаются в растениях, почвах, поверхностных и подземных водах. Здесь уже в течение 70 лет для борьбы с болезнями винограда широко применяются медьсодержащие ядохимикаты, преимущественно смесь медного купороса с известковым молоком (бордоская жидкость). В среднем на площади под виноградниками ежегодно вносится от 6 до 8 тыс. т меди, которая, попадая в почву, неизбежно включается в миграцию. В результате в центральной и южной частях

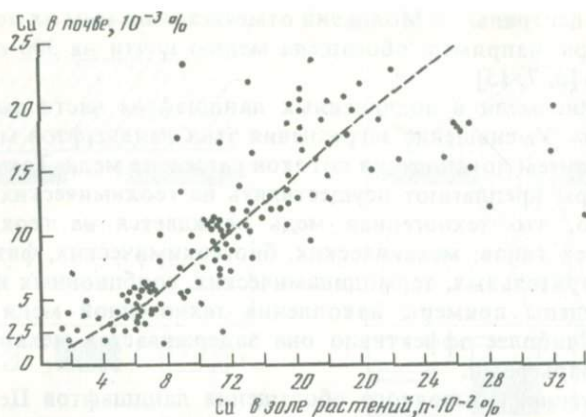


Рис. 5. Зависимость содержания меди в золе растений от содержания ее в почве

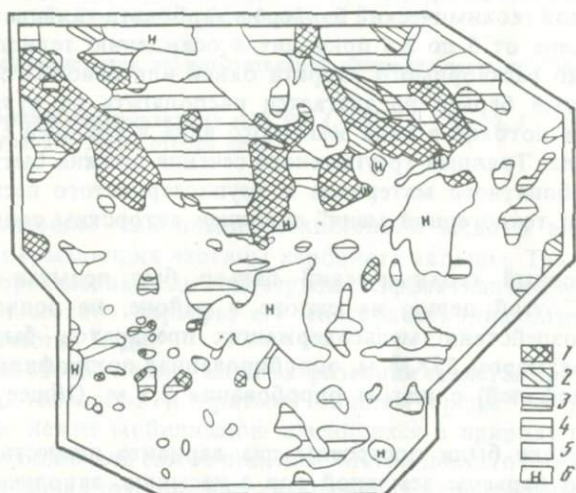


Рис. 6. Площадной биогеохимический барьер

Содержание меди в золе растений (в $\mu \cdot 10^{-3} \%$): 1 — 130, 2 — 75—130, 3 — 35—75, 4 — 10—35, 5 — 10; 6 — населенные пункты

республики уже сформировалась особая техногенная геохимическая провинция с высоким содержанием меди (в почвах под виноградниками до сотых долей процента, а в местах избыточного применения бордоской жидкости — до целых процентов).

Виноградники, как правило, располагаются на водоразделах и верхних частях склонов, т.е. в автономных и трансэлювиальных ландшафтах, и являются поставщиками меди в подчиненные суб- и супераквальные ландшафты. В результате происходит загрязнение медью вод, донных отложений водоемов, почв долин, где обычно располагаются населенные пункты и огороды. Высокое содержание меди

в водах рек центральной Молдавии отмечается на всем их протяжении. Вода Днестра, например, обогащена медью почти на 300-километровом участке [6, 7, 15].

Содержание меди в подчиненных ландшафтах часто выше, чем в элювиальных. Уменьшение загрязнения этих ландшафтов может быть достигнуто путем локализации потоков рассеяния меди. Такую локализацию авторы предлагают осуществлять на геохимических барьерах. Установлено, что техногенная медь осаждается на геохимических барьерах всех типов: механических, биогеохимических, физико-химических, испарительных, термодинамических, сорбционных и др. Выше были приведены примеры накопления техногенной меди на таких барьерах. Наиболее эффективно она задерживается механическим и щелочным барьерами.

Для снижения избыточного обогащения ландшафтов Центральной Молдавии техногенной медью, используемой в агропромышленном производстве, разработан "Способ локализации техногенной меди". На пути техногенных потоков меди предложено создавать искусственный щелочной геохимический барьер из карбоната кальция: повышение рН на барьере от 6 до 8,5 приводит к осаждению техногенной меди в виде плохо растворимого гидрата окиси или основного карбоната. Искусственный барьер предлагается располагать на пути миграции техногенных потоков в виде земляного вала и траншеи с внутренней стороны вала. Траншея треугольного сечения должна быть заполнена смесью карбонатного материала и крупнозернистого песка. "Способ локализации техногенной меди" защищен авторским свидетельством N835968 [7].

Искусственный геохимический барьер был испытан в полевых условиях. С этой целью на склоне в районе, не подвергающемся прямому воздействию медьсодержащих препаратов, была выбрана площадка размером 35×35 м, опробованная по профилям через 5 м (всего 7 профилей) с шагом опробования 2,5 м. Общее количество проб — 91.

На площадке были построены два варианта искусственного геохимического барьера: земляной ров с насыпью, заполненной карбонатными отходами камнепильного производства и крупнозернистым песком; полоса упомянутого состава на поверхности почвы. Протяженность полос барьера по 12 м каждая. Расположены они в центре склона таким образом, чтобы средняя часть 35-метрового интервала была не занята телом барьера (рис. 7).

Выше линии барьера были вынесены на поверхность почвы 53 кг ядохимиката полосой 35×10 м, что составляет примерно 10-летнюю дозу меди под виноградниками [7].

Через полгода после вынесения ядохимиката было проведено повторное опробование почвы под профилями. Результаты анализов представлены на рис. 8, из которого видно, что в средней части участка, не перегороженного барьером, образовался поток техногенной меди, направленный по падению склона. С боковых частей площадки над полосами барьера медь также продвинулась по падению склона. Ниже обоих полос барьера медь не продвинулась. На самом

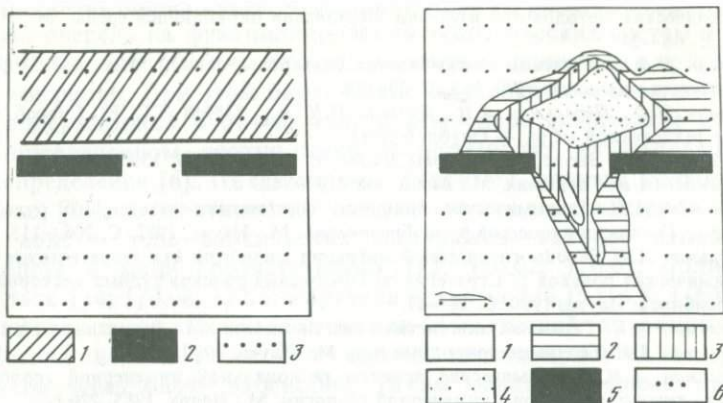


Рис. 7. Площадка для испытания искусственного щелочного техногенного барьера (начало эксперимента)

1 — медьсодержащие ядохимикаты; 2 — тело барьера (траншея, заполненная известковой крошкой); 3 — места отбора проб

Рис. 8. Распределение меди на испытательной площадке через полгода после начала эксперимента

Медьсодержащие ядохимикаты (в $\mu \cdot 10^{-3}\%$): 1 — <5 , 2 — 5—10, 3 — 10—15, 4 — >15 ; 5 — тело барьера; 6 — места отбора проб

барьере произошло накопление техногенной меди в виде корочек малахита, покрывающих частицы карбоната кальция. Таким образом, картина распределения меди подтверждает эффективную работу щелочного геохимического барьера, его способность локализовать избыточные количества меди.

Описанный способ локализации загрязнения является принципиально новым среди способов и приемов защиты среды от загрязнения. В его основе лежит мобилизация имеющихся в природе потенциальных возможностей для самоочищения. Метод достаточно экономичен: не требует сложных технологических операций и специальных конструкций, минимально энергоемок, не требует большого внимания при эксплуатации. Искусственный щелочной геохимический барьер может быть использован для локализации не только меди, но и техногенных потоков большой группы металлов. Основное достоинство способа — возможность его применения там, где поступление техногенных веществ происходит широким фронтом и применение технических средств локализации невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко Е.Н. Геохимия глеевого катагенеза в породах красноцветной формации. М.: Наука, 1980. 163 с.
2. Геохимия ландшафтов рудных провинций. М.: Наука, 1982. 261 с.
3. Гидрогенные месторождения урана. М.: Атомиздат, 1980. 215 с.
4. Глазовская М.А. Ландшафтно-геохимические системы и их устойчивость к техногенезу // Биогеохимические циклы в биосфере. М.: Наука, 1976. С. 99—118.
5. Мырлян Н.Ф. Искусственный щелочной геохимический барьер // Использование

- геохимических методов при изучении загрязнения окружающей среды. М.: ИМГРЭ, 1984. С. 48—54.
6. *Мырлян Н.Ф.* О изучении геохимических барьеров в почве // Изв. АН СССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук. 1979. N 3. С. 78—80.
 7. *Мырлян Н.Ф., Перельман А.И., Бургеля Н.К.* А.с. 835968 (СССР). Способ локализации техногенной меди. — Оупбл. 6.02.81.
 8. *Перельман А.И.* Биокосные системы Земли. М.: Наука, 1977. 159 с.
 9. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высш. шк., 1979. 423 с.
 10. *перельман А.И.* Геохимические принципы систематики экзогенного рудообразования // Геохимия процессов рудообразования. М.: Наука, 1982. С. 206—215.
 11. *Перельман А.И.* Законы гипергенной миграции элементов как теоретические основы геохимических поисков // Стратегия геохимических поисков рудных месторождений. Новосибирск: Наука, 1980. С. 28—47.
 12. *Перельман А.И.* Геохимия эпигенетических процессов. М.: Высш. шк., 1961. 331 с.
 13. *Перельман А.И.* Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 151 с.
 14. *Перельман А.И.* Геохимические аспекты региональной инженерной геологии // Физико-химические основы инженерной геологии. М.: Недра, 1985. 270 с.
 15. *Перельман А.И., Борисенко Е.Н.* Геохимические типы концентраций меди в зоне гипергенеза // Геохимия процессов рудообразования. М.: Наука, 1982. С. 239—247.
 16. *Солнцева Н.П.* Геохимическая совместимость природных и техногенных потоков // Вопросы географии. Ландшафтно-геохимическое районирование и охраны среды. М.: Мысль. 1983. С. 28—41.
 17. *Тайсаев Т.Т.* Геохимия таежно-мерзлотных ландшафтов и поиски рудных месторождений. Новосибирск: Наука, 1981. 137 с.

УДК 550.4

И.С. Ломоносов

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ТЕХНОГЕННОГО РАССЕЯНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИНЦИПЫ ИХ ОЦЕНКИ

Одной из жизненно важных проблем геохимии антропогенных процессов является обеспечение чистоты атмосферы крупных городских агломераций, сохранение естественного состава почв и природных вод.

Воздух, почва и вода — основные компоненты биосферы, без которых немисливо существование человечества, — в результате интенсивной производственной деятельности во многих странах мира находятся под угрозой предельно допустимого загрязнения. Хозяйственная деятельность человека стала мощным геохимическим фактором, оказывающим существенное влияние на естественную эколого-геохимическую среду. Достаточно сказать, что по данным ВОЗ [26] в настоящее время в мире используется около 500 тыс. соединений, из которых 40 тыс. вредны для живых организмов, а 12 тыс. токсичны. Таким образом, на наших глазах, практически на жизни одного поколения происходит формирование новой геохимической обстановки, о чем предупреждал основатель геохимии В.И. Вернадский [5].

Необходимо подчеркнуть, что техногенное загрязнение сказывается в первую очередь на функционировании экологических систем и определяется способностью химических элементов включаться в природные циклы миграции. При этом биотические компоненты экосистем поглощают содержащиеся в почве, воде и атмосфере химические элементы в определенном соотношении и производят их направленное перераспределение [6]. Показательны, например, данные, приводимые в работе [23], о соотношении элементов, содержащихся в атмосфере, воде и теле байкальских моллюсков, которое изменялось для железа и меди соответственно 1/2; 1/0,02; 1/0,03; молибдена и кобальта 1/4; 1/0,08; 1/7,5; марганца и хрома 1/0,1; 1/4,8; 1/600.

Прогноз возможных экологических последствий антропогенного воздействия нельзя вести без знаний закономерностей миграции элементов через биоту экосистем. Таким образом, первым принципиальным положением оценки агро- и техногенного загрязнения является установление форм миграции токсичных элементов (свинец, кадмий, ртуть) и элементов, необходимых для обеспечения нормальной жизнедеятельности организмов (медь, кобальт, марганец, мышьяк, молибден и др.). При этом необходимо знание путей миграции элементов по всем звеньям трофической цепи во времени.

Вторым принципиальным положением при выявлении агро- и техногенного загрязнения является выбор оцениваемых элементов и достоверное определение их фоновых содержаний в различных природных средах. Для этого требуются усилия различных специалистов и привлечение не только традиционных методов исследований, но и современных достижений в области геохимии, биогеохимии, физической химии, физиологии и генетики.

Разработка поставленных вопросов находится лишь в начальной стадии, когда происходит количественное накопление фактического материала.

Техногенная миграция химических элементов (веществ) на земной поверхности происходит в газообразной, жидкой и твердой средах. Вызванная интенсивной деятельностью человека, она приводит к ускорению движения различных веществ настолько, что круговороты вещества становятся несовершенными, а процессы ациклическими [20]. Биоэкологическая система Земли имеет замкнутый "безотходный" круговорот вещества. Продукты материального производства, включаясь в этот круговорот, частично накапливаются в биосфере, создавая препятствия естественным природным процессам. Поэтому основной задачей охраны природных ресурсов следует считать возвращение веществ в круговорот, превращение ациклических процессов в циклические, обеспечивающие повторное использование веществ [34].

Решение поставленной задачи в век перехода биосферы в ноосферу, когда человек становится крупнейшей геологической силой, является велением времени. Оценка агро- и техногенного загрязнения должна быть всецело подчинена основной цели — выявлению количества того или иного элемента, поступающего с минеральными веществами в организм человека через всю трофическую цепь по схеме: природные объекты (почва, вода, воздух) — организмы (расте-

ния, животные) — пищевые продукты (растительные, животные) — пищевые рационы — человек. Этот комплекс природных сред должен стать объектом изучения при оценке загрязнения токсичными элементами.

До настоящего времени экологическая оценка окружающей среды базируется на понятии предельно допустимых концентраций (ПДК) отдельных вредных элементов (веществ) в различных природных средах, что неприемлемо для широкого круга таких элементов, как тяжелые металлы. Так, рассматривая техногенную геохимическую среду города и здоровье человека, Б.А. Ревич [38] отмечает, что в условиях городов без мощных металлургических предприятий концентрация металлов в воздухе редко достигает ПДК, а общее превышение фоновых содержаний составляет 1—2 порядка. По гигиеническим нормативам такая ситуация не оценивается как опасная, но чтобы точно ответить на вопрос об опасности загрязнения окружающей среды металлами, представляется целесообразным проводить оценку не только по ПДК, но и изучать биологические реакции населения, подвергаемого воздействию загрязненного воздуха. В связи с этим необходимо нормирование не по отдельным вредным элементам, а по сумме их воздействия, т.е. определение максимально допустимой нагрузки с учетом всех путей поступления вредных веществ.

Принципиальные направления таких исследований основываются, с одной стороны, на изучении процессов метаболизма металлов в организме человека и установлении связей между их накоплением и выраженностью токсичного эффекта. Эта задача должна решаться силами медиков-гигиенистов, биогеохимиков и эпидемиологов. С другой стороны, исследования должны установить статистически достоверные зависимости (положительные или отрицательные связи) между содержанием элементов в различных природных средах и различных диагностических биосубстратах организма человека (волосы и др.).

Конечным результатом экологических исследований представляется сопоставление выявленных закономерностей в распределении микроэлементов в различных природных средах с данными о состоянии здоровья населения, полученными на основе медицинской статистики.

К сожалению, существующие методы определения токсичности элементов, разработанные на экспериментальных животных или микроорганизмах и выраженные в ПДК, не позволяют дать принципиальную оценку их опасного воздействия на человека. Более того, отдельные нормативы входят в противоречие с природной обстановкой. Так, по ГОСТу 2874—82 "Вода питьевая" содержание сульфат-иона в питьевой воде не должно превышать 500 мг/л, а сухого остатка — 1000 мг/л, но в природе практически не встречаются пресные воды (минерализация до 1000 мг/л) с содержанием сульфат-иона 500 мг/л. Не учитываются ГОСТом и формы миграции, валентность элементов и другие параметры, определяющие токсичность и их физиологическое действие на организм.

Имеющиеся санитарно-гигиенические нормы (ПДК) не учитывают эффектов химического и биологического накопления вредных веществ в пищевых цепях и их превращение (при миграции) в более ток-

Содержание химических элементов в организме человека
(в % к сухому весу)

Элементы	Содержание	Элементы	Содержание	Элементы	Содержание
Li	$5 \cdot 10^{-5}$	Nb	$1 \cdot 10^{-5}$	Ta	$1 \cdot 10^5$
Be	$5 \cdot 10^{-5}$	In	$1 \cdot 10^{-7}$	W	$1 \cdot 10^{-6}$
Ga	$1 \cdot 10^{-5}$	Sn	$5 \cdot 10^{-6}$	Re	$5 \cdot 10^{-6}$
Ge	$5 \cdot 10^{-4}$	Cs	$5 \cdot 10^{-5}$	Au	$1 \cdot 10^{-8}$
Rb	$2 \cdot 10^{-3}$	Ba	$5 \cdot 10^{-6}$	Hg	$5 \cdot 10^{-6}$
Sr	$1 \cdot 10^{-4}$	Сумма РЗЭ	$(1-5) \cdot 10^{-5}$	Tl	$1 \cdot 10^{-9}$
Y	$5 \cdot 10^{-6}$	Hf	$1 \cdot 10^{-4}$	Pb	$1 \cdot 10^{-5}$
Zr	$1 \cdot 10^{-5}$				

сичные формы. С этих позиций важным является вывод о том, что при оценке воздействия вредных веществ на экосистемы определяющей оказывается не первоначальная их концентрация в какой-либо среде, а перенос, накопление и трансформация в критических звеньях экосистемы, в результате чего наблюдаются иные концентрации и вторичные продукты с иными токсическими свойствами [18]. Таким образом, делается вывод [18] о том, что научно обоснованные экологические нормы допустимых воздействий на живую составляющую биосферы следует определять по характеру и закономерностям распространения, накопления, деструкции и трансформации загрязняющих веществ в экосистемах, перехода их из одной среды в другую в локальном, региональном и глобальном масштабах. Эти нормы не могут быть едиными для всех типов экосистем, так же как и для всех физико-географических условий.

С таких позиций, например, уровни содержания в атмосфере веществ ниже ПДК в отдельных случаях оцениваются как недопустимые, угрожающие благополучию экологических систем, что хорошо показано Ю.А. Изразлем и др. [18] на примере ртути. Не являются в этом отношении исключением и другие природные среды — почва, растительность и т.д.

Следует считать перспективным и разрабатываемое направление по построению периодической системы биологических свойств элементов [3], позволяющей применять выявленные закономерности в изучении таких вопросов, как состав отдельных организмов, пределы колебания концентраций элементов, их токсичность и т.д. Так, использование феноменологической модели распространения химических элементов дало возможность А.А. Кисту [21] вычислить содержание ряда элементов в организме человека, данные о которых прежде отсутствовали или были малодостоверны (табл. 1).

В целом же следует сказать, что изучение вопроса рассеяния и концентрирования техногенных микроэлементов в различных природных средах, включая человека, находится практически в начальной стадии. Мы не только не имеем научно обоснованных ПДК загрязняющих веществ для большинства объектов биосферы, особенно

Потери элементов в процессе озоления, по А.А. Кисту [21]

Элементы	Потери, %		Элементы	Потери, %	
	при $T=500^{\circ}\text{C}$	при $T=1000^{\circ}\text{C}$		при $T=500^{\circ}\text{C}$	при $T=1000^{\circ}\text{C}$
Na	30—40	45—55	Mn	40—45	65—85
P	20—35	35—40	Fe	10—15	30—50
S	20—35	40—60	Co	45—50	45—55
Cd	30—35	90—95	Cu	30—40	45—55
Sc	15—25	25—30			

человеческого организма, но даже и достоверных количественных характеристик содержания микроэлементов в биологических объектах, так как существующая методика их определения базируется на высокотемпературном озолении биологического материала, при котором происходит потеря ряда элементов до 30—50% (табл. 2).

Выход из создавшегося положения нужно искать в широком внедрении в практику изучения техногенного загрязнения методики низкотемпературного (60°C) озоления биологических проб, разработанной в СССР.

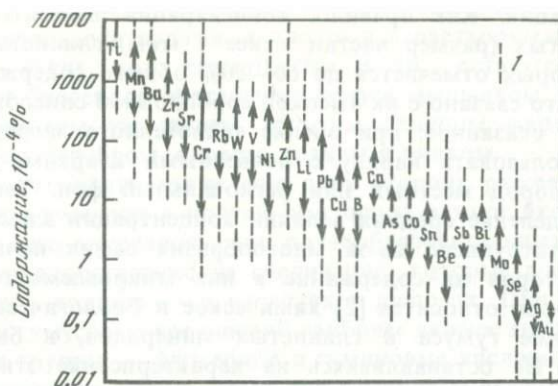
ПРИРОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Почва — продукт взаимодействия живых организмов и горных пород — является переходным звеном из мира неживой в мир живой природы. В ней непрерывно происходят процессы движения воды, почвенных растворов, газов, минерализации и гумификации органических остатков. Основу почвенной массы составляют минеральные вещества, поэтому уровни концентрации микроэлементов в ней определяются содержанием микроэлементов в почвообразующих породах. Интенсивное земледелие привело к тому, что воздействие всех факторов почвообразования стало соизмеримо с деятельностью человека.

Внесение удобрений и пестицидов, наряду с техногенным загрязнением, выступает в качестве площадных, а отходы коммунального производства — локальных источников загрязнения почв и всех видов природных вод, включая почвенные растворы. В агрогенном загрязнении (кроме азотистых соединений, ортофосфатов, калия, хлора и др.) особая роль принадлежит хлорорганическим пестицидам и ртути, при техногенном загрязнении в почвах за счет их сорбционной емкости идет накопление различных металлов, которые оказывают токсичное воздействие на растительный покров, вызывающее морфологические и мутационные повреждения растений.

Рассматривая токсичное воздействие элементов, находящихся в почвах, на растения, Н. Боуэн [45] разделил все элементы на три класса.

1. Чрезвычайно (сильно) токсичные. Симптомы токсичности прояв-



Относительное содержание микроэлементов в почвах, по [3]
1 — предельные значения

ляются при концентрации в почве менее 1 мг/кг. Среди таких элементов — медь и ртуть.

2. Среднетоксичные. Симптомы токсичности проявляются при концентрации в субстрате 1—100 мг/км. Сюда относятся переходные элементы, большинство из них — элементы III, IV, V, VI групп периодической таблицы.

3. Слаботоксичные. Симптомы токсичности редко проявляются при обычных концентрациях во всех субстратах, за исключением особых случаев. Примерами этих элементов могут служить галогены, азот, фосфор, сера, титан, щелочные металлы и редкие земли.

Данная классификация построена на основе соотношений концентраций элементов в питательных растворах растений (принято за 100%). В естественных условиях толерантность растений тем выше, чем ниже содержание элементов в самих растениях. Вопрос этот требует дальнейшей разработки, так как для оценки техногенного загрязнения почв наряду с показателями концентраций того или иного элемента требуется знание взаимоотношений элементов в почвах и растениях, т.е. механизма токсичной реакции. К сожалению, до сих пор целенаправленные исследования в этом направлении практически отсутствуют.

Основой оценки загрязнения почв, как и других природных сред, остается количественная характеристика их элементного состава. Диапазон относительного содержания микроэлементов в почвах весьма широк (см. рисунок). Концентрация элементов в различных горизонтах профилей далеко не постоянна. Поэтому для сравнительной характеристики необходимо производить отбор проб из одного и того же почвенного горизонта, а определять средние значения предпочтительно лишь для отдельных сравнительно однородных территорий, хотя даже для них, по данным В.В. Добровольского [14], колебания концентраций весьма значительны, а величина коэффициента вариации, например, для центральной части Русской равнины обычно составляет около 50%. Значительную роль играет

размер фракций. Как правило, концентрация элементов больше в тонкозернистых (размер частиц менее 1 мкм) глинистых фракциях почв, в которых отмечается до 60—80% общего содержания микроэлементов, что связано с их высокой сорбционной способностью.

Учитывая сказанное, при оценке техногенного загрязнения необходимо использовать наряду с почвенными кларками и кларками осадочных пород местный или региональный фон. Тем более что точное определение средних величин концентрации элементов в почве (кларк) затруднено из-за многообразия самих почв и влияния многих факторов на содержание в них микроэлементов. К числу таких факторов относится [2] химическое и биологическое выветривание, влияние гумуса и глинистых минералов, и биологический круговорот. Не останавливаясь на характеристике этих факторов, достаточно хорошо описанных в литературе, отметим, что при изучении химического выветривания большое значение приобретает понятие ионного потенциала (отношение ионного заряда к ионному радиусу), от которого зависит степень поглощения растениями элементов. Ионы с низким ионным потенциалом (<2) имеют тенденцию оставаться в растворе, тогда как ионы со средним (8—10) потенциалом обычно выпадают в осадок в виде гидроксидов. При ионном потенциале более 12 образуются растворимые оксикислоты — нитраты и сульфаты.

Говоря о биологическом выветривании, необходимо отметить важную роль микроорганизмов, осуществляющих нитрификацию, денитрификацию, окисление сернистых соединений железа, фиксацию азота и т.д. В восстановительных условиях образуются сульфиды и происходит осаждение меди, железа, молибдена, цинка и т.д.

При преобразовании микроорганизмами органического вещества часть микроэлементов быстро теряет с ним связь (литий, стронций), а тяжелые металлы, наоборот, ее сохраняют, образуя металлоорганические соединения. Все это приводит к разнообразию форм нахождения элементов в почвах, изучение которых необходимо при выявлении и оценке техногенного и агрогенного загрязнения сельскохозяйственных территорий и промышленных агломераций.

Роль гумуса и глинистых минералов в почвенном покрове заключается в их ионнообменной способности, которая иногда превышает ионообменную способность синтетических смол. При этом обменоспособность глин обратно пропорциональна размеру частиц. Несмотря на относительно малое содержание микроэлементов в обменно-поглощенном состоянии, они имеют важнейшее значение в биологическом цикле, так как доступны для растений. Примечательно, что обменоспособность у гумуса значительно больше, чем у глины. Гумус может образовывать металлоорганические комплексы, особенно при высоких значениях рН.

Большую роль в перераспределении микроэлементов играет биологический круговорот, при котором захваченные растениями микроэлементы возвращаются в почву с продуктами опада. При разложении опада часть легкоподвижных элементов, таких, как карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, сульфаты, фосфаты и гумино-

вые комплексы железа и марганца, выщелачиваются из почвенного профиля атмосферными водами, а плохо- и нерастворимые комплексы металлов, такие, как гидроокислы и др., остаются в почве. При этом идет биогенное обогащение гумуса мышьяком, бериллием, кадмием, кобальтом, германием, золотом, свинцом, марганцем, никелем, скандием, серебром, оловом, ураном и цинком.

Необходимо отметить также еще одну сторону рассеяния и концентрирования элементов в почвах, имеющую важное экологическое значение. Как уже отмечалось, при почвообразовательных процессах возникают металлоорганические соединения, которые слабо растворяются в воде и хорошо — в кислотах и щелочах. При этом среди специфических гумусовых соединений наиболее важное значение приобретают две их группы — фульвовые и гуминовые кислоты. Фульваты легко вымываются из почвы, тогда как гуминовые соединения плохо или совсем нерастворимы в воде, но хорошо — в щелочных растворах. Установлено, что в золе гуминовых кислот, например, концентрируются ванадий, цинк, кобальт, марганец и хром.

Отсюда следует вывод о необходимости при проведении экологических исследований определять не только валовое количество металлов в почвах, но и их количество в металлоорганических соединениях путем кислотно-щелочных вытяжек.

Из всех природных объектов почвы и почвогрунты урбанизированных территорий, являясь своего рода буферной системой и аккумулируя элементы, наиболее точно характеризуют антропогенное загрязнение. Они отражают процессы загрязнения как прошлые, так и настоящие. И.К. Неждановой и др. [33] показана целесообразность изучения загрязнения не только верхнего слоя почвы, но также внутрпочвенных и подпочвенных слоев, которые воздействуют на состав грунтовых вод и растений. Ими на примере крупного города проведено объемное картирование по данным анализа проб почв, отобранных послойно (5 слоев) по вертикальному разрезу шурфов на глубину до 1 м. В результате установлено, что по многим элементам в разных участках города аномалии по содержанию металлов на глубине превосходят аномалии в поверхностном слое.

Специфическая эколого-геохимическая ситуация складывается в районах добычи горючих полезных ископаемых, где в качестве токсичных и канцерогенных веществ выступают не только тяжелые металлы, но также различные битуминозные вещества, в том числе полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Н.П. Солнцевой и Е.М. Никифоровой [4] показано, что в процессе миграции органических загрязнителей через почву происходит их фракционирование. Так, гексановые битумоиды мигрируют более активно, чем хлороформные, что приводит к увеличению их содержаний в нижних горизонтах почвенного профиля и краевых частях ореолов загрязнения. В составе битуминозных веществ резко увеличивается содержание ПАУ, в частности бензпирена и бензпирелена, достигая концентрации в верхних, загрязненных нефтью и нефтепродуктами горизонтальных почв 1500—3600 нг/г. Увеличение канцерогенных ПАУ имеет место и в почвах

районов угледобычи, где содержание БП достигает 300—600 нг/г, а в отвалах пород и техногенных наносах — 2000—11 000 нг/г и более.

Наряду с перераспределением органических веществ идет перераспределение тяжелых металлов и редкометалльных элементов. Необходимо обратить внимание на то, что одновременно с накоплением ряда элементов в почвах происходит концентрирование исходных почвенных запасов вещества и его некомпенсированный вынос. Все это приводит к дефициту отдельных биологически активных микроэлементов, что определяет не менее опасные экологические ситуации, чем при их избытке.

Большую роль в этих процессах играют почвенные растворы, в которых элементы мигрируют в виде воднорастворимых органо-минеральных соединений фульфо-кислотной природы по всей мощности почвенного профиля и выводятся из растворов лишь в зоне трещиноватости коренных пород [16]. В то же время при отсутствии органического горизонта почв металлоносность жидкой фазы почв быстро падает с глубиной за счет сорбции металлов, мигрирующих в ионной форме.

Все это еще раз подтверждает тезис о том, что почва, как наиболее геохимически активная часть природно-технической системы, является эффективным фильтром-поглотителем на пути потока металлов из атмосферы к грунтовым водам [39].

Вода в природе находится в трех агрегатных состояниях — жидком, твердом и газообразном, при этом жидкая вода является основным фактором миграции и перераспределения химических элементов на земной поверхности.

По понятным причинам роль поверхностных и подземных вод в процессах агро- и техногенеза наиболее полно отражена в современной литературе [9—11, 29]. Необходимо отметить, что принципы оценки загрязнения природных вод должны основываться на всем арсенале гидрогеохимических методов поисков, достаточно хорошо разработанных в нашей стране.

Не решенной до сих пор в случае как с природными, так и сточными водами является проблема предельно допустимых концентраций (ПДК) элементов, необходимых для интерпретации агро- и техногенных аномалий. Существующие ПДК микроэлементов природных вод практически являются неприемлемыми, что показано нами, например, при биогеохимической оценке природных вод Прибайкалья [29]. В дополнение к сказанному о ПДК следует привести результаты исследований С.Р. Крайнова и И.Ю. Соколова [24], которыми убедительно показано, что нормируемые в настоящее время ионные формы некоторых элементов вообще не существуют в природе, тогда как практически для всех элементов ПДК разрабатывались в экспериментах с воднорастворенными формами. Если к этому добавить, что часть химических элементов в воде мигрирует в виде взвесей, а степень опасности повышенных концентраций элементов во взвешях практически не изучена, то существующее положение с ПДК в природных водах станет еще более неприглядным, требующим экстренных мер по его исправлению.

Так как использование ПДК для оценки антропогенных аномалий во многих случаях не имеет смысла, а кларки микроэлементов для речных вод отсутствуют, при оценке агро- и техногенного загрязнения следует пользоваться местными и региональными фоновыми значениями, установление которых в условиях широкого распространения техногенных процессов является достаточно сложной задачей и требует постановки специальных исследований для выбора репрезентативных объектов наблюдений.

Менее надежным, но в то же время и менее трудоемким способом оценки техногенных аномалий является нормирование микроэлементов по фоновым содержаниям, рассчитанным методом кумулят, как это делается при выявлении аномалий при гидрогеохимических поисках месторождений полезных ископаемых. Стратегией исследований в этой области является создание единого стандарта пресной питьевой воды. Первоочередным объектом для создания такого стандарта, с нашей точки зрения, является водная масса естественного природного водоема пресных вод — оз. Байкал.

В отличие от жидкой твердая фаза природных вод — снежный покров как объект техногенного загрязнения микроэлементами начал изучаться лишь в последние годы. Снег является надежным индикатором загрязнения, так как он консервирует весь объем выпадений из атмосферы за зимний период. Необходимо различать свежеснеживший снег, по существу отражающий химический состав атмосферных осадков, и снежный покров, который, например, Г.Д. Рихтер [40] рассматривает как своеобразную осадочную породу, состоящую из смеси кристаллов снега, льда, воды, водяных паров и воздуха.

И.М. Осокин [35], обобщая исследования химического состава снежного покрова на территории СССР, обосновал факторы различия химического состава снежного покрова от снега как атмосферных осадков. Химический состав снежного покрова обусловлен: 1) содержанием различных химических примесей, имеющих в выпадающих атмосферных осадках; 2) поглощением снежным покровом различных газов из воздуха и, наоборот, потерей некоторых химических примесей за счет испарения их из снежного покрова; 3) количеством оседающих из воздуха различных растворимых веществ; 4) взаимодействием снежного покрова с воздухом почвогрунтов и в целом с почвенно-растительным покровом; 5) ветровой деятельностью, определяющей пополнение снежного покрова органическими и минеральными частицами почвогрунтов и растительных остатков; 6) избирательным влиянием микроорганизмов, населяющих снежный покров отдельных регионов, животных, ведущих зимой активный образ жизни; 7) деятельностью человека в районах промышленных предприятий, населенных пунктов и их окрестностей, вдоль транспортных магистралей, зимних пастбищ и т.д.

Важно подчеркнуть, что через снежный покров осуществляется значительное перераспределение химических элементов и соединений между атмосферой, гидросферой, литосферой и биосферой. А. Левинсон [27], рассматривая снег как индикатор при гидрогеохимическом методе поисков месторождений полезных ископаемых, отмечал, что

такие металлы, как Hg, Zn, Cu, Pb, Ni, Cd и Mn, выявляются в образцах снега над погребенной минерализацией, при этом атмосферное загрязнение как возможный источник их привноса исключается. Возможность картирования золоторудных проявлений по содержанию золота в снеге установил Ю.Ф. Погребняк [36] и т.д.

Таким образом, при оценке техногенного загрязнения на основе снегогеохимической съемки должна быть учтена возможность поступления отдельных элементов в снежный покров за счет обогащенного им субстрата. Интересные данные по динамике химических элементов в снежном покрове получены В.И. Федосевой и др. [42], исследовавшими снежный покров на площадях с различной подстилающей поверхностью — почвой, пленкой, изолирующей почву от снега, и ледовым покровом небольшого озера. Теоретическим обоснованием выявленных процессов перераспределения элементов в снеге явилось положение в том, что минеральные вещества сосредоточены преимущественно в поверхностном слое кристаллов снега, а на поверхности дисперсного льда (снега) существует жидкоподобная фаза, количество которой зависит от температуры и удельной поверхности. В неравновесных условиях возможны повышенные содержания этой фазы.

Основные выводы из проведенных экспериментов сводятся к следующему. Осенью, в начальный период формирования снежного покрова, создаются благоприятные условия для миграции вещества из почвы в снег, что обусловлено резким увеличением температурного градиента при понижении температуры воздуха. Это влечет за собой увеличение количества жидкоподобной фазы в приконтактном слое снега и миграцию по пленке вещества из почвы под действием градиента концентрации. При дальнейшем выхолаживании снежного покрова происходит уменьшение содержания растворимых солей за счет уменьшения количества жидкой фазы из-за изменения удельной поверхности и температуры в слое. При этом часть малорастворимых веществ выделяется в виде осадка. В весенний период при прогревании снежного покрова часть веществ растворяется и содержание растворимых солей увеличивается. В период таяния происходит вымывание солей.

Сравнение химического состава снега по слоям на почвенной и ледовой площадках показало, что загрязнение снега происходит главным образом из атмосферы. Знание закономерностей распределения химических элементов по разрезу снежного покрова дает возможность оценить накопление загрязняющих атмосферу вредных веществ в поверхностном слое почвы. Весьма показательной в этом отношении является интенсивная миграция ртути из снега в почву. Так, среднее содержание ртути в нижнем слое снега на пленке составило 3,5 мкг/л, тогда как в аналогичных условиях, но при контакте снега с почвой эта величина составляла всего 0,6 мкг/л.

В целом можно выделить три стадии формирования состава атмосферных осадков: растворение аэрозолей и газов при конденсации водяного пара в процессе образования облаков, вымывание осадками аэрозолей и газов из подоблачного слоя и, наконец,

изменения в химическом составе, происходящие на поверхности земли [1]. На первых двух стадиях минерализация осадков целиком зависит от загрязнения атмосферы, что же касается последней стадии, то этот вопрос требует дифференцированного подхода. Это предопределило необходимость при оценке техногенного загрязнения по снежному покрову производить раздельный анализ его твердой и жидкой фаз, дающий представление о содержании растворимых и нерастворимых элементов, поступающих из различных источников.

Наибольший вклад в аэрозольное загрязнение среды вносят сжигание топлива (особенно угля), обжиг в горнорудной промышленности и производство сажи, что хорошо может быть проиллюстрировано на примере снегогеохимической съемки, проведенной в таежном ландшафте одного из наиболее обжитых районов Прибайкалья [28]. Для выявления доли техногенной нагрузки в конце зимы проведена снегогеохимическая съемка на площади 2 тыс. км² в масштабе 1:500 000 (в черте промышленного центра в масштабе 1:200 000). По результатам работ выделена зона с высокой запыленностью — 1—2 г/кг (в отдельных точках до 3,5 г/кг) шириной 5—8 км и протяженностью 20—22 км, которая охватывает площадь промцентра, где в зимний период действует много котельных и расположены крупные ТЭЦ. Вытянутая форма зоны повышенной запыленности обусловлена направлением преобладающих ветров, которыми наиболее крупные части аэрозолей, поступающих с газодымовыми выбросами, уносятся по факелу выброса на расстояние до 10 км от места их поступления в атмосферу. Там, где сконцентрированы мелкие котельные с низкими трубами, твердые крупные частицы почти полностью оседают на расстоянии 2,5—3,0 км.

По факелу выброса от площади с высокой запыленностью отмечается постепенная смена зон с уменьшением в снеге количества техногенной пыли. Так, за первой зоной идет вторая шириной 2—4 км и содержанием твердого осадка 0,5—1 г/кг; третья зона шириной до 8 км с 0,3—0,5 г/кг; четвертая шириной 10—18 км с 0,1—0,3 г/кг и далее идет зона с содержанием твердого осадка до 0,1 г/кг.

При изучении твердого осадка установлено, что в его состав входят продукты, образующиеся при сгорании органического топлива, которые представляют смесь тонких частиц золы, шлака и несгоревшего угля. Гранулометрический анализ твердых осадков показал, что в промышленной зоне в них преобладают частицы размером 0,1—1,0 мм, а по мере удаления размер частиц уменьшается и в четвертой зоне составляет 0,001—0,1 мм и меньше. Такое фракционирование обусловлено тем, что твердые частицы и аэрозоли, поступающие в атмосферу с газодымовыми выбросами, уносятся по долине реки потоками воздуха на расстоянии 70 км и более.

Для твердого осадка снега установлено повышенное содержание Ag, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, Li, Sn, Mn и Au. При этом в пределах промышленного центра повышены содержания Pb и Mn, в ближайшей зоне (до 10 км от промцентра) отмечаются аномалии Ag, и Sn. На расстоянии 20—30 км — аномалии Zn, Cu, Cr. Повсеместно отмечается висмут, но частота встречаемости проб с его наличием

возрастает по мере удаления от источника поступления. Методом сцинтилляционного анализа установлено, что наибольшая концентрация элементов приходится на мелкие частицы твердых аэрозолей, подверженных дальнему переносу. Так, большая часть золота связана с частицами аэрозолей размером 25 мкм. При этом максимальное количество таких частиц приходится на площади, удаленные на 20—30 км от источников их поступления.

Жидкая фаза снега имеет близкую к нейтральной среде (рН 6—8), гидрокарбонатный кальциевый, реже натриевый, состав. Для талой воды отмечаются повышенные концентрации Ag, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Sn, V, Mn, P, As, Mo. Наиболее высокая минерализация талой воды (до 130 мг/л) отмечается в зоне расположения промышленных предприятий, где более 70% проб имеет минерализацию больше 100 мг/л. По мере удаления от первой зоны минерализация снижается в два раза и устанавливается в пределах 50—60 мг/л.

Накопленные за зимний период в снежном покрове тяжелые металлы в результате кратковременного и интенсивного снеготаяния при сохранении почвенного покрова в мерзлом состоянии, практически полностью выносятся за пределы региона в конечные водоемы стока, которыми служат искусственные водохранилища.

Оценка техногенной нагрузки по данным снегогеохимической съемки до сих пор остается в определенной степени проблематичной из-за отсутствия надежных реперов для определения фоновых содержаний элементов как в твердой, так и в жидкой фазах снежного покрова.

Неубедительны в данном случае доводы, приводимые в "Методических рекомендациях..." [39]. В них, исходя из предпосылки о преимущественно наземном происхождении твердых аэрозолей, образующихся за счет переноса мельчайших частиц почвенного покрова, рекомендуется для оценки загрязнения снежного покрова принимать фоновые содержания элементов в почве исследуемого региона. Принципиальным возражением против этого является то, что состав твердой фазы снежного покрова отражает главным образом состав продуктов сгорания органического топлива, а не состав почвенного покрова. Что же касается жидкой фазы снега, то ее микроэлементный состав имеет весьма косвенное отношение к почвам.

Поскольку при современном уровне знаний говорить о кларковых содержаниях элементов в снежном покрове преждевременно, единственным реальным выходом из создавшегося положения представляется исследование и установление фона снежного покрова на репрезентативных участках, удаленных от источников загрязнения на значительные расстояния. Выбор таких участков даже в условиях Восточной Сибири, где концентрация промышленных производств значительно ниже, чем в Европейской части Союза, затруднен и требует постановки специальных работ. Наиболее перспективны в этом отношении заповедные территории. Использование местного фона и фона, рассчитанного по статистическим методам, имеет большие недостатки, так как не позволяет проводить сравнительную оценку освоенных и вновь осваиваемых территорий, которая необходима при проведении природоохранных мероприятий.

Осредненные и нормированные на мощность ТЭС в 1000 мВт
выбросы основных токсичных веществ,
содержащихся в дымовых газах, по [15]

Топливо	Компоненты выбросов, т/час				
	Сернистый ангидрид	Окислы азота	Зола (без фильтров)	Окись углерода	Углеводороды
Мазут	8—11	2,0—2,8	—	1,3	0,08
Бурый уголь	15—18	2,5—2,8	80—150	—	—
Каменный уголь	9—12	2,0—2,8	40—80	—	0,03
Газ	1,4	1,4—2,0	—	0,3	—

Воздух. Изучение химического и микроэлементного состава снежного покрова дает надежную информацию о загрязнении воздушной среды теплоэнергетическими и другими производствами и позволяет устанавливать уровни поступления техногенного вещества на единицу площади. При этом снег обладает лучшей, чем дождевые воды, способностью захватывать атмосферные аэрозоли. По данным А.В. Дончевой и др. [15], снеговые осадки содержат в 1,5—4 раза больше тяжелых металлов, чем дождевые, при одинаковом количестве самих осадков. Показательны результаты этих авторов, полученные при геохимическом исследовании снеговых и дождевых вод в сферах влияния различных производств, и прежде всего теплоэнергетических. Основным загрязнителем атмосферы в выбросах современных ТЭС является сернистый газ, его соотношение с выбросами окислов азота, занимающих второе место, составляет 3:1—9:1 и золой соответственно 1:8—1:10 (табл. 3).

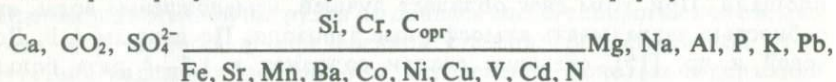
Подкисление атмосферных осадков вокруг ТЭС связано с присутствием в дымовых выбросах очень гидроскопичных окислов серы, которые адсорбируются атмосферной влагой, образуя сернокислые аэрозоли и туманы.

Мелкие и средние ТЭС, работающие на твердом топливе без золоуловителей, подщелачивают атмосферные осадки на 1—1,8 рН, а крупные ТЭС с высокоэффективными золоулавливающими фильтрами дают неустойчивую картину по изменению рН атмосферных осадков (от +0,2 до -0,6). Локальное увеличение рН (на 1,5—2) снежных вод около золоотвалов связано с развеванием самой золы и процессами перераспределения снежного покрова под действием ветра.

Детальное изучение воздействия на природную срезу твердого техногенного вещества (летучей золы), проведенное Н.Д. Давыдовой [12] в районе действующей более 20 лет на базе углей Канско-Ачинского бурогоугольного бассейна Назаровской ГРЭС, дает представление о протекающих при этом процессах. Угли КАТЭКа являются одним из наименее экологически опасных топлив, т.к. содержат малое количество золы (7—14%) и серы (0,3—0,9%). Твердое

вещество отходов, поступающее в золоотвалы и выпадающее из факела, имеет однотипный состав и отличается повышенным содержанием кальция (15—21%), железа (10—12%), серы (1,5—2,0%), марганца (0,35—0,40%), стронция и бария (0,14—0,16%), кадмия (0,002%). При контакте с водой оно активно гидратируется и частично растворяется, обедняясь подвижными элементами. В первую очередь в водные растворы переходят и мигрируют сера, кальций, магний, натрий, стронций и барий. Менее подвижны марганец, железо, титан, свинец, кобальт, кадмий и др. В целом в раствор переходит от 0,1 до 2,0% общего содержания элементов в твердом веществе.

При превращении техногенного вещества в устойчивые соединения преобладают два процесса; 1) превращение окислов в гидроокислы и гидрокарбонаты в условиях повышенной концентрации углекислоты; 2) нейтрализация окислов серы и азота известью. Эти процессы начинаются в атмосфере и заканчиваются в почве. За весь период работы ГРЭС техногенное вещество выбросов обогатило почвы зоны максимального воздействия по сравнению с почвами фона в 4—5 раз кальцием, серой, железом и стронцием, в 2 раза барием, марганцем и кобальтом, в 1,5 раза никелем, медью, ванадием. В результате почвы характеризуются следующей геохимической формулой:



где слева от дроби расположены типоморфные элементы и соединения (энергично мигрирующие и накапливающиеся); в числителе — отрицательно аномальные элементы; в знаменателе — положительно аномальные элементы; справа от дроби — элементы, содержание которых близко к кларковому или фоновому.

При воздействии Назаровской ГРЭС образовался ареал техногенного рассеяния элементов общей площадью около 5 тыс. км², выделяемый по накоплению их в снеге, и в его пределах — ареал площадью около 200 км², выделяемый по накоплению элементов в почвах.

Носителями основной массы рассеянных элементов в атмосфере служат аэрозоли, представляющие собой твердые частицы, взвешенные в воздухе и являющиеся ядрами конденсации паров воды.

Необходимо подчеркнуть, что аэрозоли, как важный элемент биосферы, обуславливают состав атмосферных выпадений и участвуют в формировании минерального состава почв и растений. Помимо сжигания топлива, большой вклад в аэрозольное загрязнение среды вносят разработка и добыча полезных ископаемых, распашка и мелиорация земель, испарения из водоемов, распад органических соединений, извержение вулканов, производство строительных материалов (кирпич, цемент и т.д.), приготовление формовочных и стержневых земель в литейном производстве, шлифовка металлоизделий и др.

В основе дифференциации набора элементов в городском факеле выброса лежат не только расположение и характер производств, но и размеры аэрозольных частиц металлов, для которых В.К. Лукашевым

[30] установлен следующий ряд в порядке уменьшения размера частиц от 4 до 0,3 мкм: Fe; Cr(Mn, Cd, Ba, Cu); (Ni, Al, Zn); (Sn, Mo); (Ag, V); Hg, Pb.

Оценка загрязнения воздушной среды производится на основе ПДК вредного вещества. Под последней подразумевается такое содержание вещества в воздухе, которое при ежедневном воздействии в течение неограниченного времени не может вызывать у человека каких-либо патологических изменений или заболеваний. ПДК в воздухе населенных мест установлена для максимального разового и среднесуточного значений. Кроме того, состав выбросов в атмосферу регламентируется предельно допустимыми выбросами (ПДВ), определенными ГОСТом 17.2.3.0.2—78 "Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями".

По данным В.В. Добровольского [14], в приземном слое воздуха над областями, свободными от воздействия промышленных предприятий, имеют место следующие ряды концентраций (в мг/м³): Zn > Cu > Mn > Cr > Pb > V > Ni > As — n · 10; Cd > Se > Co — n; Hg — 1—2; Sb — около 1; Sc — 0,1—1,0.

Растения. Растительный покров служит надежным индикатором состояния окружающей среды, а сами растения являются начальным этапом в трофической цепи накопления и перераспределения вещества и энергии. Именно растения первыми принимают токсические вещества из почвы и воздушной среды. Захват рассеянных элементов растительностью предопределяет особую форму движения материи — биологическую.

Степень обогащения рассеянных элементов в растениях происходит по так называемым правилам Ирвинга-Уильямса [2], по которым устойчивость металлоорганических комплексов не зависит от природы связи, и для двухвалентных катионов порядок стабильности представляется в следующей последовательности (первый — наиболее стабильный): Pt, Pb, Hg, Be, Cu, Ni, Co, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn, Ca, Sr, Ba; для одновалентных: Ag, Tl, Li, Na, K, Rb, Cs и для трехвалентных ионов: Fe, Ga, Al, In, Y, Pr, Ce, La.

Поглощение растениями ионов осуществляется корневыми системами и листьями. Поступление элементов через корни происходит в результате диффузионных процессов из почвенного раствора или катионного обмена на поверхности глинистых минералов, протекающем при участии воды и CO₂. При этом содержание ионов в клеточной жидкости корней часто во много раз превосходит их концентрацию в почвенном растворе, что требует большого расхода клеточной энергии.

Поглощаясь корнями растений, ионы перемещаются вверх к листьям. Имеются сведения и об обратном перемещении питательных веществ из распутившихся листьев к стенкам более молодых побегов перед моментом их распускания. Существуют также доказательства периодичности ежедневной циркуляции некоторых элементов. Р.Р. Бруксом [2] получены данные о формах соединений, в которых элементы

перемещаются внутри растений. Так, хром перемещается в виде комплекса щавелевой кислоты, никель — лимонной и яблочной кислот и т.д.

Для растений можно отметить способность органичивать поглощение токсичных элементов: количество элементов в надповерхностных частях растения часто остается постоянным независимо от его содержания в почве. В то же время существует порог концентрации, выше которого наблюдается резкое увеличение содержания элемента, что приводит к прекращению роста растения.

Р.Р. Брукс, обобщая современное состояние вопроса о механизме токсичной реакции растений, приводит следующие данные по наиболее часто встречающемуся ходу этого процесса.

Степень толерантности ферментов к воздействиям токсичных элементов. Наиболее электроотрицательные металлы (медь, ртуть, серебро и др.) сродни сульфидизированным группам в том, что являются реактивными элементами многих ферментов и обуславливают их токсичность. Таким образом, между токсическим воздействием элемента на растение и его электропроводностью существует определенная связь. Для двухвалентных металлов порядок электропроводности уменьшается в следующей последовательности: ртуть, медь, олово, свинец, никель, кобальт, кадмий, железо, цинк, марганец, магний, кальций, стронций и барий. В этой серии, таким образом, наиболее токсичным металлом является ртуть, а наименее — барий.

Замещение основных питательных веществ. Нехватка фосфора и азота в растениях может быть связана с замещением мышьяком и хлором участков, принадлежащих фосфату и нитрату.

Выпадение в осадок питательных веществ. Нехватка фосфора может быть связана с тем, что алюминий, бериллий и титан легко осаждают фосфат, что делает его недоступным для растений.

Каталитическое разложение основных питательных веществ и метаболитов. Разложение метаболитов может происходить в результате химического воздействия таких элементов, как лантан.

Реакции просоединения к мембране клетки и уменьшение ее проницаемости. Медь, олово, свинец и ртуть могут уменьшать проницаемость мембраны клетки и препятствовать свободному проникновению в нее кадмия, натрия и молекул органических веществ.

Замещение структурно значимых элементов в клетке. Отдельные элементы в клетке замещают другие элементы, но при этом играют косвенную физиологическую роль. Примером может служить замещение натрия литием и хлора бромом.

Даже краткий обзор токсичных реакций растений свидетельствует о многообразии процессов, которые необходимо учитывать при интерпретации роли того или иного вещества, поступающего в растения в результате агро- и техногенной деятельности человека.

О характере изменения микроэлементного состава растений в районе действия крупных предприятий химического профиля дают представление исследования белорусских ученых [4], свидетельствующие о нежелательной тенденции накопления некоторых тяжелых металлов в растительном покрове (табл. 4). Несмотря на то что четких

Содержание микроэлементов в растениях в районе химического предприятия Белоруссии, (в мг/кг абс. сух. вещ.) [4]

Элементы	Сосна			Береза			Ячмень		
	Расстояние от предприятия, км		\bar{x} (по БССР)	Расстояние от предприятия, км		\bar{x} (по БССР)	Расстояние от предприятия, км		\bar{x} (по БССР)
	3	1		3	1		3	1	
Ni	3,4	4,8	3,4	7,5	7,7	3,6	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Co	Не обн.	0,37	0,25	0,55	0,88	0,60	"	"	"
Cr	"	1,5	0,7	1,75	1,89	0,6	"	"	"
V	2,5	2,9	1,3	2,25	2,07	1,9	"	"	"
Mn	578	279	391,7	900	1364	1083	33,3	103,2	73,2
Ti	37,4	27,9	17,0	32,5	26,7	18,4	20,7	51,6	42,4
Cu	11,9	5,9	6,7	11,0	14,8	12,6	2,6	10,3	7,3
Pb	6,8	4,6	2,7	10,0	5,9	2,9	1,3	1,3	0,7
Zn	6,8	3,1	—	10,0	11,8	—	—	12,9	—
Zr	6,8	6,2	—	10,0	5,9	—	3,7	12,9	—

закономерностей в распределении элементов в растениях данной популяции не наблюдается, тем не менее для сосны можно отметить несколько выше средних для этого вида по республике концентрации V, Ti, Cu, Pb на расстоянии 3 км от источника загрязнения по направлению господствующих ветров и в этом же направлении на расстоянии 1 км — Ni, V, Ti, Cr. Содержание Zr в растениях Белоруссии, как правило, не превышает $2-3 \cdot 10^{-3}\%$ золы. На изучаемой территории в образцах сосны Zr оказалось на порядок больше. В образцах березы выше средних оказались содержания Ni, Ti, Pb, Cr (на расстоянии 3 км) и Ti, Ni и Cr (1 км). Из сельскохозяйственных культур анализировался ячмень, в котором максимальные количества элементов обнаружены на расстоянии 1 км. Выше средних здесь содержания Ti, Cu, Pb и Zr. Таким образом, при разнообразии микроэлементов повышенные концентрации характерны для Ti, Pb, Zr, а для сосны и березы — Cr.

В результате отрицательного воздействия выбросов ухудшается общее состояние растений, уменьшается видовой состав растительного покрова, снижается прирост древостоя, в ряде случаев наблюдается пожелтение листьев (хвои), накопление токсических веществ в растениях и почве. Особенно чувствительны к загрязнению хвойные породы (сосна, ель).

В таежных ландшафтах юга Сибири в районе промышленного центра отмечены повышенные содержания микроэлементов в ветвях березы. Содержание Pb в золе этих растений в пределах промцента достигает 24 мг/кг, а в 20 км от него — 10 мг/кг, для цинка содержания изменяются соответственно от 86 до 190 мг/кг.

Для оценки техногенного концентрирования элементов в расте-

Содержание рассеянных элементов в растениях, по [14]

Элементы	Среднее содержание, мг/кг			Элементы	Среднее содержание, мг/кг		
	зола	сухой фитомассы	живой фитомассы		зола	сухой фитомассы	живой фитомассы
Mn	4800	240	96	Co	20	1,0	0,4
Zn	1000	50	20	La	15	0,8	0,3
Sr	800	40	16	Y	15	0,8	0,3
Ti	650	32,5	13	Mo	12	0,6	0,2
B	500	25	10	I	6	0,3	0,12
Ba	450	22,5	9	Sn	5	0,25	0,10
Cu	200	10	3,2	As	3	0,12	0,06
Zr	150	7,5	3	Cs	3	0,12	0,06
Rb	100	5	2	Be	2	0,10	0,04
Br	80	4	1,6	Se	1	0,05	0,02
F	70	3,5	1,4	Ga	1	0,05	0,02
Pb	50	2,5	1	Ag	0,6	0,03	0,012
Ni	40	2	0,8	U	0,4	0,02	0,008
Cr	35	1,8	0,7	Hg	0,25	0,012	0,005
V	30	1,5	0,6	Sb	0,1	0,005	0,002
Li	30	1,5	0,6	Cd	0,1	0,005	0,002

ниях, помимо выявления местного фона, можно применять, хотя и с большой осторожностью из-за искажения результатов при потере элементов в процессе озоления (см. табл. 2) кларковые содержания рассеянных элементов (табл. 5) в золе, т.е. сумме твердых минеральных веществ, оставшихся после сжигания наземной фитомассы. Преимущество кларков заключается в том, что они позволяют сравнивать соотношение элементов в растениях, с одной стороны, и в горных породах и почвах — с другой.

Кроме того, на основании кларковых содержаний устанавливается интенсивность биологического поглощения (отношение содержания элемента в золе к содержанию в горных породах). О важности этой характеристики свидетельствует тот факт, что с ее помощью выявляются определенные геохимические закономерности, имеющие физиологическое и эволюционное обоснование. Так, по интенсивности биологического поглощения все элементы разделяются на две большие группы [22]. К первой относятся те, концентрация которых в золе больше, чем в земной коре, — В, Br, J, Zn и Ag (>10), Cu, Mo, Mn, Sr, Pb, Co, Ni и др. (1—10). Важная физиологическая роль этих элементов твердо установлена или предполагается. Наряду с ними растения активно поглощают Hg, Cr, As и др., являющиеся ядовитыми даже в небольших дозах. Это явление пока не нашло объяснения и требует дальнейшего изучения.

Вторая группа элементов характеризуется низкой интенсивностью поглощения (<1). К ним относятся элементы, находящиеся как в труд-

нодоступных для растений формах (Zr, Ti, Y, La, Ja), так и токсичные (F, Cd, U).

Важным моментом при выявлении техногенных процессов в растительных сообществах является учет динамики содержаний различных элементов, обусловленной физиологическими изменениями растений в процессе жизненного цикла или вегетационного периода, а также влиянием внешних факторов. Немалое значение имеет также ежегодное отчуждение с урожаем определенного количества элементов минерального питания культурных растений. При этом установлено, что запасы зольных элементов в наземной биомассе культурных растений в 1,1—5,0 раза меньше по сравнению с луговыми [43]. Данные анализа золы растений, полученные этими авторами в центральных нечерноземных районах, указывают на изменение в течение вегетационного периода содержания химических элементов в пределах от 26,23 (культурная растительность) до 243,47 кг/га (луга). Максимальные концентрации кремния (до 77 кг/га), серы (до 10,9 кг/га), марганца (до 0,58 кг/га), натрия (до 4,16 кг/га) наблюдались в укосах травостоя естественных лугов, а кальция (до 63,62 кг/га), магния (до 10 кг/га), железа (до 1,01 кг/га) — в укосах культурных фитоценозов. Максимальные концентрации элементов в растениях обнаружены в осенний период.

Животные. Влияние процессов техногенного рассеяния и концентрирования элементов на животные организмы изучено в настоящее время недостаточно, хотя еще в 1556 г. известный саксонский естествоиспытатель того времени Агрокола (Бауэр) указывал на то, что полезные ископаемые вызывают остановку роста и другие морфологические изменения в организмах растений и животных.

Проблема изучения химических элементов в отдельных объектах биосферы имеет давнюю историю, но только в последнее десятилетие она стала особенно острой в сельском хозяйстве, медицине и при решении вопросов охраны окружающей среды.

В настоящее время достоверно установлено участие большой группы химических элементов в физиолого-биохимических процессах живых организмов, таких, как синтез белков, фотосинтез, дыхание, размножение и т.д. Входя в состав биологических катализаторов — ферментов, гормонов, витаминов, они регулируют рост организмов и т.д. Ферменты, принимая участие в превращении веществ в клетке в процессе дыхания, активизируются медью, цинком, марганцем и кобальтом, а процесс окисления стимулируется бором и титаном. В состав ферментов, обеспечивающих фотосинтез, входят марганец, железо и медь, тогда как на интенсивность этого процесса влияют бор, кобальт, молибден и др. [46].

Большая роль принадлежит микроэлементам в гормонах. Так, биосинтез тироксина — гормона щитовидной железы — невозможен без йода. Медь стимулирует деятельность гормона гипофиза, а цинк — половых органов.

Работами отечественных и зарубежных исследователей установлено, что значительная часть активных микроэлементов, относящихся к металлам, обладает большой потенциальной валентностью (Mn,

Fe, Cu и др.), что позволяет им участвовать в разного рода реакциях. Здесь следует подчеркнуть, что многие элементы для биологических систем являются нетоксичными лишь при самых низких для элемента валентностях, тогда как с высшими значениями валентности становятся ядовитыми (марганец, хром и др.).

Впервые понятие о качественно неодинаковом состоянии главных и рассеянных элементов в живом веществе было сформулировано Д. Уэббом и У. Фироном [14], которые выделили группы макро- и микрокомпонентов питания. Среди микрокомпонентов, оказывающих физиологическое воздействие, отмечались медь, цинк, марганец, бор, молибден, кобальт. Вместе с тем была отмечена большая группа элементов, которые обнаруживались в организмах, но их роль оставалась неясной. Нужно отметить, что в настоящее время реальные формы нахождения многих элементов, особенно тяжелых металлов, являются мало изученными, т.к. помимо собственной химической природы их поведение во многом определяется внешними условиями. Так, ртуть, попадая в морскую воду в виде иона Hg^{2+} , взаимодействует с органическими веществами и с помощью анаэробных организмов переходит в токсичные вещества метилртуть и диметилртуть. Метилртуть растворима и быстро внедряется в организмы, живущие в водной среде, в конце концов проникает в организм человека, являющегося конечным звеном пищевой цепочки.

Многолетние исследования ведущего биохимика страны В.В. Ковальского [22] позволили ему разделить все рассеянные элементы, содержащиеся в организмах млекопитающих, на две группы. К первой он отнес цинк, медь, йод, марганец, ванадий, молибден, кобальт и селен, независимость которых для организмов установлена. Большая же часть микроэлементов им была отнесена ко второй группе. Эти элементы постоянно присутствуют в животных, но формы их соединений недостаточно изучены, а физиологическая роль неизвестна (табл. 6). Кроме того, имеются элементы, порядки содержания которых не установлены, — скандий, ниобий, тантал, РЗЭ, вольфрам и др. Следует подчеркнуть то, что величина концентрации элемента не определяет его физиологического значения. Так, кобальт, содержащийся в массе сухого вещества млекопитающих в количестве $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-6}\%$, играет более важную роль в физиологии здоровых организмов, чем, например, стронций, содержание которого на три порядка больше.

Важнейшим достижением нашего столетия является создание новой науки — биогеохимии, в основу которой легли работы В.И. Вернадского о роли живого вещества в химии земной коры. На базе биогеохимических исследований в дальнейшем трудами А.П. Виноградова, В.В. Ковальского и др. выдвинулось учение о биогеохимических провинциях, играющее основополагающую роль при изучении различных микроэлементов в биологических объектах внешней среды и определении связи между их содержанием и эндемическими болезнями. А.П. Виноградов [8] писал, что мы употребляем название "биогеохимическая провинция" по отношению к районам земли, которые

Содержание рассеянных элементов в организмах млекопитающих, по [22]

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

отличаются от прилегающих к ним по своему составу и химическим элементам, а также которые в результате этого претерпевают различную биологическую реакцию местной флоры и фауны. В крайних случаях, в результате ярко выраженного недостатка или избытка кокого-либо элемента или элементов в провинции, растения и животные будут страдать от биогеохимической эндемии (местной болезни).

Наибольшее развитие биогеохимия как геохимическая экология получила в трудах В.В. Ковальского и его учеников. Им, в частности, введено представление о пороговых концентрациях микроэлементов, выше и ниже которых в организме нарушается обмен и появляются разного рода изменения во внешнем облике, а также выделена зависимость регуляторных процессов от содержания микроэлементов в рационе животных.

Травоядные животные, приспосабливаясь на протяжении длительного времени к содержанию микроэлементов в растительности, выработали механизмы регулирования внутриорганизменных процессов применительно к тем концентрациям, которые наиболее часто встречаются. Неоднородность микроэлементного состава почв наследуется и усиливается растительностью. Если изменение концентрации одного и того же микроэлемента в почвах происходит в пределах двух, максимум трех математических порядков, то в растениях эти изменения достигают: для меди — до $n \cdot 10^{-3}$, для молибдена, цинка и марганца — до $n \cdot 10^{-4}$. Следовательно, травоядные получают с кормами такой объем микроэлементов, который значительно отклоняется от природного.

Современная производственная деятельность во много раз увеличивает естественные концентрации элементов. Поэтому в настоящее время правомерно введение в науку понятия о "техногенных биогеохимических провинциях", под которыми мы понимаем территории земной поверхности, отличающиеся высокими концентрациями рассеянных элементов в различных природных средах, сформирован-

ными за счет агро- и техногенной деятельности человека, и вызывающие биологическую реакцию флоры и фауны.

Здесь уместно напомнить, что для животных верхняя пороговая концентрация цинка, меди, кобальта и молибдена примерно двукратно превышена по сравнению со средним содержанием этих металлов в растительности суши, а нижняя — трех-четырекратно уменьшена (для йода допускается четырехкратное отклонение в обе стороны). При этом необходимо иметь в виду, что на питание и здоровье животных оказывает влияние не только недостаток или избыток токсичных элементов, но и различия в их соотношении. Так Р.Р. Брукс [2], приводя данные о болезни скота в Девшире (Англия), вызванной недостатком меди в крови, связывает это с антагонистическим воздействием высоких содержаний молибдена в среде. В настоящее время доказана жизненная необходимость никеля для нормального усвоения железа, кальция и, возможно, цинка; высказывается мысль о том, что наличие высоких количеств марганца в различных объектах биогеохимической пищевой цепи, превышающих физиологическую потребность, усугубляет характер эндемического зоба при недостаточном поступлении йода в организм животных [37] и т.д.

Необходимость выделения техногенных биогеохимических провинций подтверждается обнаруженными биогеохимическими изменениями в организме животных при воздействии фосфатного производства, установленными В.А. Малиновским и др. [31]. Фосфатное производство относится к числу крупных техногенных источников загрязнения окружающей среды фтористыми соединениями, сернистым газом, окислами азота, аммиаком, соединениями тяжелых металлов. В результате проведенных исследований выявлены биохимические сдвиги в организме жвачных животных, выраженные в изменении активности металлоферментов крови.

В сыворотке крови коров содержание меди оказалось в три раза ниже фоновых концентраций, а у овец — почти в два раза. Содержание меди в эритроцитах крови овец из техногенной провинции в два (и более) раза ниже фоновых концентраций. Также понижена концентрация цинка. Особенно заметное снижение уровня этого элемента наблюдается в плазме (в три раза и более). В эритроцитах, содержащих основное количество цинка в крови, содержание его снижается всего на 25%. Таким образом, дефицит меди и цинка в первую очередь отражается на содержании этих элементов в плазме крови и в меньшей степени — эритроцитах крови животных в окрестностях химического завода.

Одновременно с понижением концентрации меди в сыворотке крови снижается активность ферментов — перулоилазмина и амиксидазы — в 1,5—2 раза у овец, в 2—2,5 раз у коров. Супероксиддисмутаза является медь- и цинкосодействующим ферментом. Его активность в эритроцитах крови овец из техногенной биогеохимической провинции почти в 2 раза ниже фоновых значений. Активность цинкосодействующего фермента щелочной фосфатазы сыворотки крови овец и коров снижается в этих условиях в 1,5—2 и >3 раза соответственно.

Таким образом, фосфатное производство загрязняет окружающую среду не только соединениями серы, фтора и мышьяка, но и не менее токсичными соединениями тяжелых металлов. За пределами геохимических неаномалий меди и цинка основным видом реакции живых организмов является возникновение выраженной реакции на дефицит меди и умеренной — на дефицит цинка, вызванных загрязнением окружающей среды соединениями серы и свинца. Дефицит меди может рассматриваться при этом как характерный фактор реакции животного организма на избыток в окружающей среде соединений серы.

ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ И РАЦИОНЫ

Основное количество микроэлементов поступает в организм человека с пищевыми продуктами. Здесь действует правило трофической пирамиды, по которому органическое вещество каждого из последующих звеньев пищевой цепи уменьшается, количество же поглощенного металла сохраняется и, следовательно, его концентрация последовательно возрастает.

Действительно, небольшое повышение концентрации рассеянного элемента в почве в результате как природных, так и техногенных процессов может еще не вызывать угнетающего воздействия на местный фитоценоз. Растения при поглощении металлов из почв дополнительно увеличивают концентрации металлов в своих тканях. В отдельных органах травоядных животных происходит еще большая концентрация металлов, хотя они могут и не страдать от этого. Употребляя в пищу мясные и молочные продукты, человек получает наибольшую их концентрацию. Кроме того, дополнительное количество микроэлементов человек получает с питьевой водой.

Особенно наглядно роль микроэлементов, имеющих в пищевых продуктах питания, выявляется при изучении концентраций йода и марганца в связи с возникновением и развитием эндемии зоба.

Информативные данные в этом отношении получены Ю.Г. Покатиловым [37], проводившим исследования в пределах Баргузинской межгорной впадины Забайкалья, удаленной от железной дороги и на 80% обеспеченной местными продуктами питания.

Большую часть калорий население получает с углеводами хлебопродуктов, молока, сахара, меньшую — за счет картофеля и совсем мало — с овощами, ягодами и фруктами (до 1—2%). Потребность в белке удовлетворяется за счет молока, мяса и хлеба, которые являются основными продуктами питания населения. Значительное потребление мяса (баранина, говядина) и молока объясняется развитым овцеводством и скотоводством. Свинына и домашняя птица употребляется в небольшом количестве. Особенности питания населения являются сохранившийся у бурят и перешедший к русским обычай употребления особенно в зимний период сырого мяса и печени, имеющих свои положительные и отрицательные стороны. Доля растительных жиров в питании населения невелика и составляет от 1/13 до 1/7. Отмечена более высокая суточная калорийность у бурят (3350 ккал), чем у русских (3006 ккал), что связано с большим по-

Таблица 7

Содержание йода и марганца в продуктах питания населения Баргузинской впадины (абсолютно сухое вещество), по [37]

Продукт	Йод, мкг/г			Марганец, мкг/г		
	Пределы содержания	$M \pm m$	Незобные районы Марийской АССР	Пределы содержания	$M \pm m$	Незобные районы Марийской АССР
Хлеб печеный	4—70,2	15±3,4	—	1,18—4,7	3,2—0,2	2,11
Мука разная	0,5—34,7	8,8±1,3	—	1,1—5,32	3,3±0,2	—
Зерно	1—25,6	10,2±1,1	18,5	2—5,3	3,8±0,1	3,21
Картофель	6—39	19,6±1	98,3	0,28—1,21	0,64±0,03	0,58
Молоко (мкг/л)	1,5—13,8	5,1±0,4	21,9	0,01±0,065	0,28±0,001	—
Мясо	7,8—87,3	36,6±3,3	—	0,2—1,08	0,48±0,003	0,25
Рыба (щука)	118,2—130,8	123±4	—	1,27—1,30	1,28±0,01	—
" (окунь)	90—98	93,2±2,4	—	1,76—1,80	1,78±0,02	0,43
" (елец)	65—68	66±2,5	—	1,55—1,58	1,56±0,02	—
Мучные изделия	9,2—30,8	16±1,2	—	0,56—1,23	0,95±0,18	—
Гречневая крупа	13,8—23,8	17±1,8	—	2,39—2,42	2,40±0,01	2,0
Рис	1,7—2,2	2,0±0,1	—	0,7—1,0	0,92±0,08	—
Пшено	11—17	14±0,6	—	0,9—0,98	0,96±0,01	—
Лук репчатый	9,5—26,4	17,7±2,5	—	—	—	—
Капуста	18—88	50±10	—	2,12—2,86	2,55±0,13	1,8
Свекла	18,4—33,2	26±2,8	62	3,08—4,02	3,51±0,74	2,19
Морковь	16,2—39,8	25,6—3,6	65	2,8—3,04	2,94±0,04	1,94
Сахар	0,0—9,2	1,4±0,7	—	—	—	—
Соль	0,1—12,1	0,38±0,04	—	—	—	—

треблением бурятами мясо-молочных продуктов, в то время как у русских более широк ассортимент овощей и привозных продуктов.

Продукты питания населения Баргузинской впадины (табл. 7) в основном местные, к привозимым относятся крупы, мука сортовая, мучные изделия, сахар и соль.

Количество йода в местных пищевых продуктах очень низкое и ниже, чем в привозных, по сравнению с аналогичными продуктами из других районов СССР, где зарегистрирована значительная эндемия зоба. Так, в местной муке содержится от 0,5 до 17,6 мкг/г йода, а в привозной (алтайской) от 0,8 до 34,7 мкг/г, т.е. почти в два раза больше, хотя она доставлена из бедной йодом биогеохимической провинции. Повышенное содержание йода в хлебе из хлебопекарен колеблется от 30,5 до 70,2 мкг/г (на сухой вес), что объясняется использованием 40—50% алтайской муки и поваренной соли с содержанием в ней йодистого калия до 10,3—11,4 мкг/г. В хлебе домашней выпечки йода всего не более 18,4 мкг% (за счет использования местной муки и нейодированной соли).

До 75% изученных образцов поваренной соли содержат от 0,1 до 3 мкг/г йодистого калия, что в 20—30 раз ниже норм, рекомендуемых ГОСТом, и только небольшая часть содержит его до 5—11 мкг/г.

Из местных растительных продуктов наиболее богатыми йодом оказались морковь, свекла и капуста, что объясняется их выращиванием на удобренных приусадебных участках, а также на колхозных полях, имеющих лучшую обстановку по йоду. Тем не менее низкое потребление овощей в Баргузинской впадине не оказывает существенного влияния на суточное поступление йода в организм человека. Из всех местных продуктов больше всего йода содержится в рыбе и мясе.

По данным В.В. Ковальского [22] и др., суточная потребность человека в йоде составляет 150—200 мкг. Проведенный Ю.Г. Покатиловым расчет суточного баланса йода с учетом его содержания в местных и привозных продуктах питания показал, что каждый условный житель Баргузинской впадины получает около 100 мкг йода в сутки, из которых около 30 мкг приходится на соль. Если учесть потери йода при приготовлении пищи (20—40%), то картина будет еще хуже.

В аналогичных продуктах питания Баргузинской впадины определено содержание марганца (см. табл. 7). Оказалось, что наиболее богаты этим элементом пшеница, ячмень, свекла, а также мука. Капуста и морковь содержат несколько меньше марганца. Такие местные продукты, как рыба и картофель, можно считать среднеобеспеченными марганцем. Его количество в ржаной муке и хлебе на 20—40% больше, чем в пшеничной. Очень мало марганца в молоке. Растительные продукты гораздо богаче марганцем, чем продукты животного происхождения.

Пищевые продукты Баргузинской впадины хорошо и очень хорошо обеспечены марганцем. В то же время показатели его содержания близки к данным, полученным В.П. Камчатновым [19] и С.С. Шульпиновым [44], для районов Татарской и Марийской АССР с высокой эндемией зоба. Эти исследователи считают, что в районах с более высокой эндемией зоба пищевые продукты, как правило, наряду с мыльным количеством йода содержат высокие количества марганца.

Расчет суточного баланса химических элементов исходя из их содержания в отдельных продуктах при всей объективности все же не учитывает такие факторы, как индивидуальные особенности питания, приготовления пищи и др., т.е. *пищевые рационы*. К сожалению, данные о содержании микроэлементов в пищевых рационах весьма ограничены, между тем этот вопрос имеет принципиальное значение при оценке техногенного воздействия на человеческий организм.

О характере содержаний отдельных элементов в пищевых рационах дают представление исследования, проведенные в той же Баргузинской впадине Ю.Г. Покатиловым, которым были отобраны и исследованы готовые блюда с учетом истинного поступления питательных веществ в организм (т.е. съеденного) за сутки. Результаты анализа йода в готовых блюдах (в расчете на целое блюдо) из столовых двух сел дал следующие результаты.

Рацион 1 (количество йода, мкг)	
Щи с мясом (консервированным) —	52,3
Котлета с гречкой, подливой —	17,3
Всего	69,5
Рацион 2	
Рассольник (консервированный) —	56,3
Котлета с картофелем, подливой —	18,8
Всего	75,1
Рацион 3	
Рассольник с мясом (консервированным) —	23,5
Тефтели с картофелем, подливой —	17,3
Всего	40,8
Рацион 4	
Щи с мясом (из местных продуктов) —	11,2
Гуляш говяжий с лапшой, подливой —	19,0
Всего	30,2

Количество йода в приведенных рационах различается в 1,5—2 раза, что в основном определяется содержанием йода в первых блюдах. Самое низкое содержание йода в первых блюдах установлено в рационе 4, приготовленном из местных продуктов питания, тогда как в рационах 1 и 2 первые блюда приготовлены из консервированных продуктов, привезенных с Украины, а в рационе 3 — из других районов Бурятской АССР. Все вторые блюда рассматриваемых рационов приготовлены (за исключением гречки) из местных продуктов, что и выразилось в близком содержании в них йода. В рационе 4, полностью приготовленном из местных продуктов, содержится наименьшее количество йода.

Простейший расчет показывает, что суточное поступление йода даже при таком питании гораздо ниже нормы. Близкие результаты получаются и при домашнем приготовлении пищи. Так, в одном из сел были проанализированы готовые блюда (завтрак, обед, ужин) в двух семьях — русской и бурятской. В русской семье за первые сутки глава семьи получил с готовой пищей 47,6 мкг, за вторые — 43,8 мкг йода, в бурятской семье соответственно 66,2 и 58,6 мкг без учета йода в хлебе и т.д. Пища в обеих семьях приготовлена в основном из местных продуктов, но в пище бурятской семьи было больше мяса, крупы и меньше картофеля и овощей, чем в русской.

Аналогичный расчет суточного поступления с пищевым рационом произведен и для марганца. В среднем в продуктах питания, а также суточном рационе населения Баргузинской впадины марганца оказалось гораздо больше (8,32—13,35 мкг), чем в одноименных продуктах, а особенно в суточном рационе жителей Верхоленья Иркутской области. М.М. Дмитриченко [13] отмечал, что при более высоком суточном поступлении марганца в организм людей Верхоленья заболеваемость истинным зобом там выше. Например, при суточном поступлении 10,89 мкг марганца заболеваемость истинным зобом в с. Толмачево — 12,4%, а при суточном балансе 6—26 мкг марганца заболеваемость

истинным зобом отмечена только у 2,2% жителей. Таким образом, суточные наборы пищевых продуктов жителей во всех 14 обследованных населенных пунктах Баргузинской впадины содержат йода в 2—3 раза меньше, а марганца в 1,3—2,2 раза больше физиологических норм.

Еще большее влияние на состояние здоровья населения оказывают микроэлементы, поступающие по пищевой цепочке в пищевые продукты в техногенных биохимических провинциях.

Приведем наиболее характерные примеры, взятые из различных литературных источников [39].

Содержание свинца в общем рационе крестьян, живущих около плавильного завода, превышало фоновое значение в 3—10 раз, валового и подвижного марганца в пищевом рационе населения около ферросплавного завода — в 4 раза, меди в рационе жителей Баймакского меденосного района — в 3,5 раза. Загрязнение рисовых полей сточными водами рудника по добыче цинка, кадмия и свинца в бассейне р. Джиньзу (Япония) привело к увеличению кадмия в суточном рационе более чем в 10 раз и вызвало тяжелое специфическое заболевание населения (болезнь итай-итай). Промышленный сброс ртутных соединений в залив Миномато и в реку Агано (Япония) привел к накоплению ртути в промысловой рыбе выше фонового значения в 1000 раз. В результате было зафиксировано более 1200 случаев отравления населения при употреблении в пищу рыбы.

По данным Н.П. Солнцева и Е.М. Никифоровой [41], в районах добычи угля на загрязненных почвах содержание кадмия, например, в золе картофеля, белых грибов и земляники составляет 70; 8,9 и 2,3 ($\cdot 10^{-3}$)% соответственно, что в 31—225 раз выше его средних содержаний в золе растений незагрязненных территорий.

Самая большая вспышка отравления хлебом, выпеченным из пшеницы и других злаков, обработанных ртутными фунгицидами, зарегистрирована зимой 1971/72 г. в Ираке. В результате было госпитализировано 6000 человек, из которых 500 скончалось.

Говоря о пищевом рационе, нельзя забывать также о том, что в человеческий организм от 1 до 10% общего количества микроэлементов поступает с водой.

ЧЕЛОВЕК

Как ни парадоксально, но изученность влияния техногенных потоков рассеяния элементов на организм человека в целом и отдельные его органы до сих пор остается весьма слабой и во многих аспектах требует серьезного и целенаправленного исследования. Решающее слово в этих исследованиях принадлежит медикам, и в первую очередь эпидемиологам, токсикологам и гигиенистам.

О положении, создавшемся с санитарно-гигиеническими нормативами (ПДК), мы уже говорили в начале работы. Как же обстоит дело с затрагиваемой проблемой в целом?

В медицинской литературе утвердилось понятие "допустимые уровни накопления", означающее [25] количество веществ в организме или

Таблица 8

Рекомендуемые допустимые уровни содержания некоторых химических элементов в диагностических средах человека, по [39]

Элементы	Диагностическая среда	Группа населения	Рекомендуемый уровень	Содержание, при котором проявляются первые симптомы интоксикации
Ртуть	Кровь	Население (в целом)	2 мкг/100 мл, или 4 мкг/1 г эритроцитарной массы	3 мкг/100 мл
	Моча	"	25 мкг/л	150 мкг/л
Метилртуть	Кровь	"	—	10—50 мкг/100 мл
	Волосы	"	—	50—125 мкг/л
Свинец	Кровь	Детское население	20 мкг/100 мл	40 мкг/100 мл
	"	Беременные женщины	30 мкг/100 мл	—
	"	Население (в целом)	20—40 мкг/100 мл	60—70 мкг/100 мл 30—35 мкг/100 мл
	Моча	"	30—40 мкг/л	100 мкг/л
Кадмий	Кровь	"	—	1 мкг/100 мл
	Моча	"	—	10 мкг/л креатина
Мышьяк	"	"	0,5—1,0 мг/л	—
	Волосы	"	1,0 мкг/л	—
Ванадий	Моча	"	1 мкг/л	—
Никель	"	"	1 мкг/л	—

Таблица 9

Влияние дисбаланса элементов в организме людей на различные заболевания, по [32]

Элементы		Заболевание	Автор исследований
Избыток	Недостаток		
Ni, Mn, V	Cu, Fe	Анемия	Г.Н. Бутакова
Cu	Zn, Fe, Ti, Ni, Cr Ca, J, F, Cu, Co, B, Mo, Cr, Ni	Сахарный диабет Сколиоз	Л.Г. Бобковская Н.В. Алексеева
Cu, Zn	Fe	Язвенная болезнь 12-перстной кишки Лейкоз	Л.Е. Смирнова "
Ag	Zn	Инфаркт миокарда Эпилепсия	" "
Zn, Fe	K, Na, Ca, Mg	Аритмия сердца	С.А. Коровин
		Изменения в составе плазмы крови и эритроцитов	В.В. Оробей

критическом органе (печень, почки, костная ткань и др.), которое при постоянном его содержании не вызовет изменений в состоянии здоровья человека, обнаруживаемых современными методами исследования. При этом учитывается возможность отдельных последствий, которые могут проявиться у последующих поколений.

В качестве биологического показателя загрязнения окружающей среды используются данные корреляционной зависимости между содержанием элемента в природных средах, поступлением их в организм и количеством в диагностических средах.

На основании экспериментального и эпидемиологического исследований для ряда химических элементов рекомендованы допустимые уровни их содержаний в биосредах (табл. 8).

Представление о влиянии дисбаланса макро- и микроэлементов в организме людей на различные заболевания дает табл. 9. Активное участие микроэлементов установлено для дыхания, кроветворения, резистентности организма к вредным воздействиям, а также синтеза гемоглобина, гормонов, витаминов, ферментов, белков, нуклеиновых и аминокислот, других биологически активных соединений и др. Этому вопросу посвящена обширная литература, но, как правило, по частным вопросам, тогда как обобщающие исследования отсутствуют. Имеющиеся мировые данные неукоснительно свидетельствуют, что биоконцентрации химических элементов у городского населения превышают фоновые значения в среднем в 1,5—3,0 раза, а в очагах загрязнения в 3—10 раз, что может приводить к интоксикации организма.

В то же время, по данным [39], анализ фактического материала о содержании микроэлементов в организме людей, подвергшихся воздействию загрязнения окружающей среды, показывает, что количественные зависимости между концентрациями элементов в среде обитания, биоконцентрациями и выраженностью токсического эффекта установлены только для очень ограниченного числа микроэлементов: ртути, свинца, мышьяка и фтора. Б.А. Ревич и др. [39] считают, что отсутствие информации о цепочке "доза—накопление—эффект" по остальным элементам затрудняет оценку уровней повышенных содержаний микроэлементов в биосредах, в то время как рост загрязнения окружающей среды ставит задачу создания банка данных о содержании химических элементов в биосредах различных групп населения и выявления динамики этих показателей. При этом группы населения, находящиеся в условиях воздействия загрязнения окружающей среды, могут быть выбраны на основе данных о содержании химических элементов в депонирующих средах. В качестве биологического материала, в наилучшей степени отражающего влияния того или иного элемента, исходя из опыта отечественных и зарубежных исследователей могут быть рекомендованы кровь, моча, волосы, ногти и зубы (табл. 10).

Одной из наиболее информативных депонирующих сред является снежный покров. Показательны в этом отношении исследования, проведенные с целью выяснения причин детской заболеваемости в районах с повышенной техногенной нагрузкой. Были собраны данные о заболеваемости детского населения [39] и данные опробования снежного

Диагностические среды по отдельным химическим элементам

Элементы	Биологический материал				
	Кровь	Моча	Волосы	Ногти	Зубы
Hg	+	+	+	+	-
Pb	++	+	++	+	+
Cd	+*	++	+	+	+(?)
As	+*	+	++	+	-
U	+	+	+	+	+
Ni	+*	+*	+*	-	-
Co	+	-	+	+	-
Mn	+*	+(?)	-	-	-
Zn	-	+	+	+	+
F	-	+	++	-	++
Sb	-	-	+	-	-
Se	-	+	+	+	-
Cu	+*	+	+*	+*	+

Примечание. + — среда реагирует (+* — при высоких уровнях воздействия; +(?) — точно не установлено); ++ — среда реагирует в первую очередь; - — нет данных.

покрова. Оказалось, что заболеваемость детей, проживающих на территории с аномальными содержаниями пыли в снеговом покрове, превышает аналогичные показатели для незагрязненных районов на 40—60%. При этом в районах с высокой пылевой нагрузкой заболеваемость бронхиальной астмой, острым бронхитом, острым фарингитом, острым тонзиллитом, хроническим отитом, конъюнктивитом в 2—3 раза выше.

Кроме снежного покрова информацию о загрязнении несут и другие природные среды, поэтому необходимо их комплексное изучение. Ярким тому примером являются исследования по выявлению медных провинций на территории Читинской области [17].

До сих пор роль меди в питании человека остается малоизученной. Практически отсутствуют рекомендации к составлению сбалансированных рационов питания с учетом содержания меди в пищевых продуктах различных зон страны. Вместе с тем авторами было установлено, что высокие концентрации ионов меди вызывают подавление дыхательной активности тканей, угнетение окислительного фосфорилирования, нарушение процессов синтеза белков, ускорение анаэробных процессов распада углеводов. Многолетнее изучение образцов почв из всех районов Читинской области (свыше 50 тыс. проб) выявило участки с аномальными концентрациями меди, превышающими кларковые уровни в 5—100 и более раз. На основании произведенных анализов почв выделено три типа геохимических провинций: I — с нормальным кларковым содержанием валовой меди; II — с концентрацией меди, превышающей кларковые в 40—50 раз; III — с содержанием меди в количествах, превышающих кларковые уровни в 100 и более раз.

Установлено, что уровень подвижной меди в растительных объектах во многом определяется ее количеством в почвах. Так, содержание ионов меди в ветках и листьях брусники составляет в I типе провинций 8, во II — 81 и III — 106 мг/кг сухого веса.

В картофеле и муке также увеличивается концентрация подвижной меди параллельно с ростом ее в почвах. Особенно эта закономерность характерна для лука, содержание меди в котором соответственно равно: I тип — 1,8, II — 32, III — 39 мг/кг сухого веса.

Установлена также зависимость содержания подвижной меди в тканях животных от обитания их в различных биогеохимических провинциях. Так, в мышечной ткани изюбра она составила в I типе — 35, II — 50 и III — 60 мг/кг сухого веса, диких коз соответственно 21; 32 и 41 мг/кг сухого веса.

В тканях пресноводных рыб также установлены различия содержания подвижной меди. Если концентрация меди в почвах в 40—50 раз превышает кларковые, то содержание меди в мышцах окуня и чебака остается неизменным. В реках, протекающих в III типе провинций, в тканях окуня количество меди на 63, а чебака — на 42% больше, чем в образцах контрольной группы. Выявленная ситуация должна быть учтена при разработке комплексных рекомендаций по сохранению здоровья населения.

Таковы основные процессы техногенного рассеяния и концентрирования элементов в различных природных средах и принципы их оценки при проведении геохимических и особенно биогеохимических исследований.

В заключение следует привести пророческие слова В.И. Вернадского, который писал: "Для того чтобы иметь возможность изучать жизнь в геохимии, необходимо представить ее в таких же выражениях, с теми же логическими параметрами, как другие формы нахождения химических элементов, с которыми мы ее здесь сравниваем, — минералы и горные породы, магмы, водные растворы, рассеяния. Другими словами, необходимо выражать совокупность организмов исключительно с точки зрения их веса, их химического состава, их энергий, их объема и характера отвечающего им пространства" [7, с. 59]. Эти слова не только не потеряли своего значения, но и приобретают поистине все большую и большую актуальность в наши дни.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов А.И., Дроздова В.М. Исследование химического состава снега вокруг г. Ленинграда. Атмосферная диффузия и загрязнение воздуха // Тр. Глав. геофиз. обсерватории им. А.И. Воейкова. 1975. Вып. 352. С. 208—212.
2. Брукс Р.Р. Биологические методы поисков полезных ископаемых. М.: Недра, 1986. 311 с.
3. Бычинский В.А. Геохимические аспекты токсичности элементов // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. I. С. 120—123.
4. Вадковская И.К., Жук М.З. Растительный покров как индикатор состояния окружающей среды // Там же. С. 133—138.

5. Вернадский В.И. Химическое состояние биосферы и ее окружения. М.: Наука, 1965. 373 с.
6. Вернадский В.И. Избранные труды по биогеохимии. М.: Мысль, 1967. 286 с.
7. Вернадский В.И. Очерки геохимии. М.: Наука, 1983. 422 с.
8. Виноградов А.П. Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции // Геохимия. 1963. N 3. С. 199—213.
9. Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. 132 с.
10. Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. II. 230 с.
11. Гольдберг В.М., Газда С. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. М.: Недра, 1984. 262 с.
12. Давыдова Н.Д. Техногенное вещество выбросов ТЭС, его превращение и распределение в ландшафтах // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. II. С. 24—28.
13. Дмитриченко М.М., Алябьев Г.А. Особенности микроэлементного состава природных объектов Верхней в связи с эндемическим зобом // Лекарственные и сырьевые ресурсы Иркутской области. Иркутск, 1968. Вып. 5. С. 144—148.
14. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.
15. Дончева А.В., Казаков Л.К., Калуцков В.Н. Экология и отрасли промышленности (природный аспект) // Природные ресурсы и окружающая среда: Достижения и перспективы. М.: Междунар. центр науч. и техн. информации, 1979. N 7. С. 46—59.
16. Елпатьевский П.В. Горнопромышленный тип техногенеза, его геохимия и мониторинг // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. I С. 63—67.
17. Иванов В.И., Никитина Л.П. Медная биогеохимическая ситуация в зоне БАМ // Научно-медицинские проблемы зоны БАМ. Иркутск: Вост.-Сиб. правда, 1982. С. 48—49.
18. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Филиппова Л.М., Анохин Ю.А., Короналов В.М., Остромогольский А.Х., Рябошапка А.Г. Экологический подход к оценке состояния и регулированию качества окружающей природной среды // Всесторонний анализ окружающей природной среды: Тр. III Сов.-амер. симпози. Л.: Гидрометеониздат, 1978. С. 101—130.
19. Камчатнов В.П. Сравнительная характеристика содержания марганца в пищевых продуктах в эндемических и неэндемических по зобу районах // Гигиена и санитария. 1953. N 2. С. 33—35.
20. Каплин В.Т. Современное состояние и главные направления в изучении процессов трансформации химических веществ в природных средах. Материалы VI Всесоюз. симпози. "Современные проблемы самоочищения водоемов и регулирования качества воды". II секция, ч. I. Таллинн, 1974. С. 3—17.
21. Кист А.А. Биологическая роль химических элементов и периодический закон. Ташкент, 1973. 64 с.
22. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 300 с.
23. Кожова О.М., Павлов Б.К. Экологические аспекты геохимического мониторинга // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. III С. 11—14.
24. Крайнов С.Р., Соколов И.Ю. ГОСТ 2874—73 "Вода питьевая" с позиций современной геохимии и аналитической химии подземных питьевых вод // Гигиена и санитария. 1980, N 6. С. 17—24.
25. Кротков Ф.Г., Герман А.В. К вопросу о принципах нормирования в гигиенической практике // Гигиена и санитария. 1970. N 6. С. 8—12.
26. Куликова А.А., Дубинин А.Г., Двойников А.И., Каширский В.Н. Антропогенное влияние на природную среду и прогнозирование ее последствий // Биохимический круговорот веществ. М.: Наука, 1982. С. 28—29.
27. Левинсон А. Введение в поисковую геохимию / Под ред. А.А. Беуса. М.: Мир, 1976. 504 с.
28. Ломоносов И.С., Арсентьева А.Г., Гапон А.Е., Константинова И.М., Бычинский В.А., Ламбина Е.Н. Техногенные потоки и ореолы рассеяния металлов

- в тасжных ландшафтах юга Сибири // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. С. 5—10.
29. Ломоносов И.С., Покатилов Ю.Г. Биогеохимическая оценка природных вод Прибайкалья // Геохимия техногенеза. Новосибирск: Наука, 1986. С. 38—96.
 30. Лукашев В.К. Формы нахождения химических элементов в техногенных ореолах и методы их изучения // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. I. С. 88—92.
 31. Малиновский В.А., Султанов М., Риш М.А. Эколого-геохимические изменения в окружающей среде под воздействием фосфатного производства // То же. Т. II. С. 166—169.
 32. Научно-медицинские проблемы зоны БАМ: Тез. докл. Иркутск, 1982. 245 с.
 33. Нежданова И.К., Суетин Ю.П., Свешников Г.Б. Оценка геохимического состояния почвогрунтов города с использованием площадного и объемного картирования // Геохимия техногенеза. Т. III. Тезисы I Всес. совещания Иркутск, 1985. С. 44—46.
 34. Одум Ю. Основы экологии. М.: Прогресс, 1975. 740 с.
 35. Осокин И.М. Химический состав снежного покрова на территории СССР // Изв. АН СССР. Сер. геогр. 1963. N 3. С. 26—34.
 36. Погребняк Ю.Ф., Татьянакина Э.М., Толочко В.В. Ореолы рассеяния золота в снежном покрове на поверхности рудопроявления // ДАН СССР, 1979. Т. 245, N 4. С. 953—955.
 37. Покатилов Ю.Г. Биогеохимия элементов и эндемические болезни в Баргузинской котловине (Забайкалье). Новосибирск: Наука, 1983. 165 с.
 38. Ревич Б.А. Техногенная геохимическая среда города и здоровья человека // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. I. С. 43—46.
 39. Ревич Б.А., Сает Ю.Е., Смирнова Р.С., Сорокина Е.Р. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами. М.: ИМГРЭ, 1982. 111 с.
 40. Рихтер Г.Д. Изучение снега в народном хозяйстве и задачи его изучения // Вопросы изучения снега и использования его в народном хозяйстве. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 25—30.
 41. Солнцева Н.П., Никифорова Е.М. Техногенное рассеяние загрязняющих веществ в районах добычи горючих полезных ископаемых и процессы преобразования природных систем // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. I. С. 47—51.
 42. Федосеева В.И., Макаров В.Н., Федосеев Н.Ф. Динамика химических элементов в снеговом покрове // То же. Т. III. С. 30—31.
 43. Хрусталева М.А., Корневская В.Е. Агрогеохимические особенности ландшафтов Центрального Нечерноземья // То же. Т. I. С. 186—190.
 44. Шулпинов С.С. Содержание йода в почве и пищевых продуктах Марийской АССР в связи с проблемой этиологии эндемического зоба // Гигиена. Вып. I. Казань, 1957. С. 5—8.
 45. Bowen H.J.M. Trace Elements in Biochemistry. Macmillan, London, 1966. 151 p.
 46. Webb D.A., Fearon W.R. Studies on the ultimate composition of biological material. P. I. Sci. Dubin. Soc. 21, 1937. P. 31—43.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ АНТРОПОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Человек в течение геологически незначимого времени прошел путь от подвластного любым стихиям существа к новой геологической силе, во многом определяющей пути развития биосферы. Созданию ноосферы предшествует переходный период антропосферы, в котором стихийная деятельность человечества еще превалирует, но оно начинает осознавать свою новую роль в проектировании и создании среды обитания.

Главная особенность современного развития биосферы — постоянное возрастание роли антропогенного фактора в формировании миграционных потоков элементов. Человечество, представляя ничтожную долю биомассы планеты, за счет своей хозяйственной деятельности интенсивно меняет спектр элементов и их концентрации в окружающей среде. Техносфера начинает определять развитие биосферы. Новая НТР обозначила сдвиг к исследованиям биогеохимических процессов и переход от описания к проектированию природы [17].

Требуется сознательная адаптация человечества к реальным возможностям природы, так как при существующих тенденциях не обеспечивается гомеостазис человека [11]. Включение в сферу биогеохимии производственных и агротехнических процессов определяет новые направления геохимических исследований [16].

По В.И. Вернадскому [1], вся земная кора — это область былых биосфер. Энергетическим источником геологических процессов является солнечная энергия, усвоенная живыми организмами и законсервированная в биогенном веществе.

Своего рода экологические кризисы были и в прошлом. Так, в мезозое установление господства покрытосеменных растений послужило причиной спонтанной перестройки биогеоценозов [4]. Это, по-видимому, было обусловлено резким изменением геохимического фона. В костных остатках и яйцах динозавров отмечается заметное обогащение фтором, редкими землями, торием, стронцием, бором, бериллием, свинцом, барием и мышьяком, т.е. элементами, свидетельствующими о новом этапе активной вулканической деятельности. Эти элементы в большинстве своем являются абиогенными, и их избыток мог привести к массовой гибели животных, обменный аппарат которых не справлялся с выводом элементов из организма.

Рубеж XX и XXI вв. определяет важнейшие особенности развития научно-технического прогресса. Сущность новой НТР заключается в установлении гармонии технических и природных процессов, включении технологического общества в замкнутые циклы биосферы [5,9]. НТР должна решить задачу создания ноосферы в понимании В.И. Вернадского [1]. Он считал, что человечество,

как новое геологическое явление, должно своим трудом и мыслью перестроить среду своего обитания. К переходу от описания к проектированию природы призывал Е.К. Федоров [17]. Эта проблема представляет совокупность задач по прогнозной оценке влияния антропогенных факторов на биосферу.

Особое место при этом занимает сельское хозяйство [7]. По данным ООН, 20% мирового пахотного фонда испытывают процесс деградации в результате смыва почвы и овражной эрозии. На монокультурных полях смыв возрастает в 6—7 раз. Пустыня захватывает обширные территории с населением около 700 млн человек.

Сокращается общая площадь пахотных земель, но нарастает интенсивность их использования, что имеет свои отрицательные стороны. Так, в Месопотамии вторичное засоление и опустынивание охватило свыше 4 млн га [7].

Потенциальные ресурсы позволяют прокормить до 40 млрд человек. Причем величина эта имеет тенденцию к росту (в конце XIX в. она оценивалась лишь в 1,5 млрд человек).

Введение все большего числа элементов в окружающую среду и увеличение их концентраций нарушает привычную для биосферы геохимическую обстановку и приводит к ухудшению условий существования самого человека.

Исследователи во многих странах сконцентрировали внимание на изучении влияния так называемой "страшной троицы": ртути, свинца, кадмия [19]. Вместе с тем в ближайшем будущем могут заявить о токсичной опасности и такие элементы, широко рассеиваемые в биосфере, как таллий и бериллий. Многие биофильные элементы в избыточных концентрациях также становятся опасными для здоровья людей.

Следствием изменения химического состава окружающей среды явилось распространение новых заболеваний ("урбанитов") — генетических, токсикологических, аллергических, эндокринных. В урбанизированных районах наблюдается наибольшая частота современных болезней: заболеваний органов дыхания, сердечно-сосудистой системы, рака легких [15].

Человек, как закономерное звено эволюции биосферы, сопряженной сложными взаимосвязями с земной корой, несет в себе информацию и рудименты не только предшествующих биологических эпох, но и химическую информацию о геологической истории Земли. Биофильные элементы, необходимые человеку (кальций, магний, железо, кобальт, ванадий, марганец, хром), характерны для тех горных пород основного и ультраосновного состава, которые господствовали на ранних этапах развития земной коры. С ними связано зарождение жизни на Земле. Современные организмы несут в своем составе реликтовую информацию о субстрате, на котором формировалась жизнь. Халькофильные элементы концентрируются в гранитоидных породах — дальнейшей стадии эволюции пород земной коры. К этой группе элементов относится большая часть токсичных элементов: свинец, ртуть, кадмий.

Исторический подход, исходящий из эволюции земной коры и

биосферы, привлекающий данные по особенностям химизма элементов и их положению в таблице Д.И. Менделеева, позволяет определять относительные уровни токсичности элементов. Намечается возможность анализировать кумулятивное действие элементов одних геохимических групп и снижение токсичности при одновременном воздействии халькофильных элементов, элементов группы железа или щелочноземельных элементов. Для ранних этапов развития Земли была характерна восстановительная среда в атмосфере, поэтому многие элементы для биологических систем являются нетоксичными лишь при самых низких валентностях. Соединения биофильных марганца и хрома с высшими значениями валентности становятся ядовитыми.

С ростом биомассы человечества ряд элементов может выступать в роли дефицитных, определяя своеобразные "болезни роста" человечества. Сравнивая кларковые содержания элементов в земной коре и в тканях человека, можно выделить те элементы, доступность которых во многом определяет развитие человечества как наиболее многочисленного обитателя биосферы. Ряд биогенных элементов расположен по мере повышения величин отношений кларков в земной коре к кларкам в организме человека (в скобках величины отношений): J (0,00004), N (0,00037), Co (0,00045), B (0,0006), C (0,001), Cu (0,0012), Zn (0,0033), V (0,0035), H (0,0075), Cl (0,009), P (0,0147), Mn (0,1), O (0,74), Na (0,9615), K (1,1363), Ca (2,4), Pb (16,67), Vg (46,75), Fe (930,0).

Остродефицитными становятся углерод, азот, фосфор, хлор, медь, йод, бор, кобальт, ванадий, марганец. Для металлов дефицитными на фоне общего антропогенного закисления биосферы становятся их восстановленные формы. Изымание фосфора из почв с растениями и последующий его переход со стоками в гидросферу или захоронение после летального этапа провоцирует избыточную переработку минерального фосфора из апатитов в воднорастворимые соединения.

Представление об антропогенной деятельности как деятельности исключительно энтропийной не всегда верно. Есть технологические процессы, в результате которых происходит концентрирование элементов. Такие процессы в будущем могут стать серьезным источником минеральных ресурсов. Наиболее яркий пример тому теплоэнергетика. Рассматривая перспективы развития энергетики, в первую очередь оценивают экономические параметры, возможности транспортировки энергоресурсов и энергии, металлоемкость. Для развития энергетики этого недостаточно. Бурый уголь — тот подарок биосферы, который позволит человечеству решать энергетические проблемы в течение многих лет. Распоряжаться им нужно разумно, комплексно. Тенденция к росту зольности углей общая для всех угледобывающих стран. В этом две причины. Первая — снижается количество месторождений высококачественного угля, вторая — при открытой разработке угля захватывается все большее количество пустой породы.

Нарастающий объем отходов теплоэлектростанций представляет серьезную экологическую и экономическую проблему. Вместе с тем ежегодный прирост золы углей составляет около 100 млн т. Такой

большее количество отходов является серьезным источником сырья для многих отраслей народного хозяйства, тем более что строительство мощных ТЭС ведет к концентрации золонакопления и увеличивает рентабельность процессов ее утилизации.

Зола углей различных месторождений значительно варьирует по химическому составу: от собственно кальциевых до кремнистых. В зависимости от состава зол следует определять и сферу их утилизации [14].

Выделение макрокомпонентов из зол, в первую очередь глинозема и железа, может во многом обеспечить потребности в этих металлах. Поиск технологии сепарации главного глиноземсодержащего минерала зол — муллита позволит получить сырье, не имеющее аналога по содержанию Al_2O_3 . Для зол азейских углей перспективно получение алюминиевого сырья методом хлорирования.

Второй нетрадиционный способ восстановления алюминия из зол — карботермический. В данном случае предлагается получение алюминия при возгонке его под воздействием плазмотрона с последующей фиксацией на осадителях [12].

Рассматривая элементы, встречаемые в углях, следует выделять вторичные месторождения металлов, осаждающихся из гидротерм или водных растворов на восстановительном геохимическом барьере, каковым являются угли.

Многие элементы не дают в углях высоких концентраций, достаточных для того, чтобы рассматривать угольные пласты как рудные месторождения. Концентрирование происходит либо в процессе сжигания угля, либо при разделении зол на фракции. Благодаря присутствию в углях комплекса элементов становится рентабельным совместное извлечение непромышленных концентраций металлов.

Программа министерства энергетики США в области управления отходами, образующимися при сжигании угля, предусматривает активизацию исследований в этом направлении с привлечением таких известных национальных лабораторий, как Эймская, Оук-Риджская и Лос-Аламосская [21].

Изменяя параметры сжигания угля, можно не только сократить выбросы окислов азота, угарного газа, но и способствовать концентрированию и легкому извлечению отдельных элементов из зол.

Экологические требования к теплоэнергетике становятся все более жесткими. Поэтому выбор технологии сжигания, изучение состава углей, наличие в них токсичных элементов, моделирование систем сжигания, изучение геохимических циклов элементов в технологических системах становится насущной междисциплинарной проблемой.

Глобальные геохимические циклы ряда элементов (S, C, P) широко обсуждаются [20, 22]. Назревает необходимость изучения геохимических циклов элементов в технологических процессах, не исключая самых незначительных по распространению элементов, но имеющих высокий индекс токсичности. Часто не сам технологический процесс обуславливает токсичность отходов, а использование реактивов, зараженных токсичными элементами, без предварительной очистки.

Подобные нарушения затрудняют использование лигнина — отхода целлюлозно-бумажной промышленности — в качестве органической составляющей компостов из-за периодической фиксации в них повышенных концентраций мышьяка, ртути и других токсичных металлов.

Расcеяние токсичных соединений промышленными и сельскохозяйственными предприятиями требует постоянного контроля за их источниками. Несмотря на стихийность, саморегуляция биосферы, как результат миллионнолетнего поиска путем проб и ошибок, является достаточно эффективной с энергетической точки зрения. Развитие техносферы на ранних этапах не вписывается в сложившуюся систему связей в природе. Отходы, побочные продукты, да часто и сама продукция промышленности и других отраслей хозяйства внедряются в механизмы локальных экологических систем.

Антропогенная деятельность приводит к нарушению естественных биогеохимических циклов азота и фосфора. Урбанизация, создание крупных животноводческих комплексов, удаление отходов жизнедеятельности в виде сточных вод влекут нарушение баланса элементов в водных средах, эвтрофикацию водоемов, загнивание и снижение качественных характеристик пресных вод. Компенсация выноса с сельскохозяйственных площадей фосфора и азота в кормах, продуктах питания и технических культурах идет за счет внесения фосфорных и азотных удобрений. Вместе с тем антропогенные потоки фосфора и азота, возможности их концентрирования, возвращение к естественным биогеохимическим циклам имеют как экологическое, так и экономическое значение.

Выяснение важнейшей роли живого вещества в формировании лика Земли привело В.И. Вернадского к созданию большой отрасли геохимии — биогеохимии [1]. Прошедшие с тех пор десятилетия не только не преуменьшили значение биогеохимии, но и сделали ее одной из главных наук, изучающих современные тенденции развития биосферы. Предмет биогеохимии изучается в трех аспектах: с биологической стороны (познание явлений жизни), с геологической стороны (познание среды жизни, т.е. биосферы), с прикладной точки зрения (определение биологической роли человечества) [1].

Развитие представлений В.И. Вернадского определяет три главных раздела биогеохимии: геохимия палеобиогенных процессов, эволюционная биогеохимия среды, геохимия антропогенеза (рис. 1). Геохимия антропогенеза состоит по меньшей мере из трех частей: экогеохимии, занимающейся статистическим геохимическим мониторингом окружающей среды, выявлением изменений геохимического фона биосферы и его влияния на природную среду, и в частности на человека; геохимии техногенеза, основная роль которой состоит в выявлении сфер техногенной деятельности человека, выпадающих из биогенного круговорота природы, и поиске путей исправления техногенного дисбаланса элементов. Это может быть утилизация и консервация отходов производства, создание замкнутых циклов, моделирование новых безотходных технологий; агрогеохимия предполагает новые пути повышения плодородия почв, не нарушающие



Рис. 1. Структурные разделы биогеохимии

необходимый для человечества и биосферы в целом геохимический фон.

Современное сельское хозяйство, не вписываясь в инфраструктуру биосферы, отрицательно влияет на качество окружающей среды. Диспергитизация токсичных веществ на обширных территориях, нарушение баланса биофильных элементов азота, фосфора, калия, создание дефицита биофильных микроэлементов — вот итоги интенсивного сельского хозяйства в его крайнем воплощении.

Выходы из создавшегося положения могут быть самыми неожиданными. Первый и, пожалуй, наиболее реальный — возврат к традиционным системам земледелия, примером которых может быть агрокультура Мальцева. В США начинают действовать так называемые органические фермы. Опыт этих ферм, почти отказавшихся от применения химикатов, практикующих механические и биологические методы борьбы с вредителями и внесение органических удобрений вместо минеральных, показывает, что их продуктивность лишь на 10% ниже, чем обычных ферм, а себестоимость продукции ненамного выше [18]. При всей привлекательности "органических" ферм, сохраняющих биогеохимические циклы элементов, у них есть один существенный недостаток — малые перспективы роста производительности.

Проектирование природных сообществ представляет собой на современном этапе развития человеческого общества насущную проблему. Понятие "безотходное производство" в его настоящей интерпретации является категорией нереальной. Безотходность подразумевает использование либо твердых отходов, либо замкнутый цикл водоснабжения, либо очистку от токсичных газов. Переход от техносферы к ноосфере должен идти через стадию создания технологических комплексов, сопряженных с биологическими объектами. Экологически совместимой с биосферой может быть лишь группа промышленных и сельскохозяйственных производств, объединенных общей энергетикой и сырьевым потоком, в котором каждое следующее предприятие использует отходы технологических и биологических процессов предыдущих производств. Природным прообразом таких биотехнологических комплексов являются биогеоценозы, т.е. комплексы живых

и косных компонентов, связанных между собой обменом веществ и энергии.

Академик В.Н. Сукачев, создатель биогеоценологии, определял биогеоценозы как совокупность однородных природных явлений, имеющих свою особую специфику взаимодействий слагающих ее компонентов и определенный тип обмена веществом и энергией [13]. В биогеоценозах осуществляется основная работа по синтезу и деструкции вещества, преобразованию и аккумуляции энергии. Процессы, определяющие круговорот веществ и энергии в биогеоценозах, находятся в состоянии стационарного динамического равновесия. Главным результатом взаимодействия живого и неживого является почва, обладающая плодородием. Почва выполняет функции управляющие. Биосфера является целостной системой более высокого ранга, изменения на любом структурном уровне пронизывают всю биосферу, отражаются на тенденциях ее развития.

Взаимодействие организмов и биосферы изучается в большей мере с точки зрения воздействия внешней среды на жизнедеятельность организмов.

Биотический круговорот вещества и энергии, непрерывность геохимических циклов являются основой функционирования биосферы. Первая функция биогеохимических циклов биосферы заключается в воспроизводстве жизни на Земле [3]. Эту функцию биосферы обеспечивают автотрофные организмы: фотосинтезирующие растения, хемосинтезирующие микроорганизмы и автотрофы, т.е. микроорганизмы, обеспечивающие деструкцию органического вещества.

Вторая функция биогеохимических циклов биосферы — обеспечение биологической экспансии как в латеральном, так и в вертикальном направлениях. Экспансия определяется продуктивностью биоты, которая является основной характеристикой сельскохозяйственного производства. Параметры продуктивности: фотосинтезирующая способность, темпы размножения, длительность жизни. Следует учитывать также возможность увеличения гетеротрофных трофических цепей, обеспечивающих длительность органогенного этапа биогеохимических циклов. Функционирование биосферы определяется сопряженностью продуцентов, консументов и редуцентов. Антропогенное развитие какого-либо одного из типов биоты в ущерб другим, или химическое подавление деятельности консументов, а также невозможный вынос вещества с сельхозпродукцией в конечном итоге приводит к нарушению биогеохимических циклов и деградации управляющей системы биогеоценоз — почва.

Третья функция циклов биосферы определяет взаимодействие в пределах отдельных биогеоценозов и между ними. Стабильность биогеоценозов обеспечивается биогеохимическим кругооборотом.

Четвертая функция биотического круговорота — включение его в общий геологический круговорот. Рост биомассы идет за счет все большего включения в кругооборот химических элементов литосферы. Человечество многократно увеличивало интенсивность этого процесса. В конечном итоге продуктивность биоценозов зависит от количества и доступности элементных ресурсов и энергии. Мощность потока

вещества и энергии можно увеличивать активным приращением доступных питательных веществ, развитием способности растений активно ассимилировать их или интенсификацией всего биотического кругооборота.

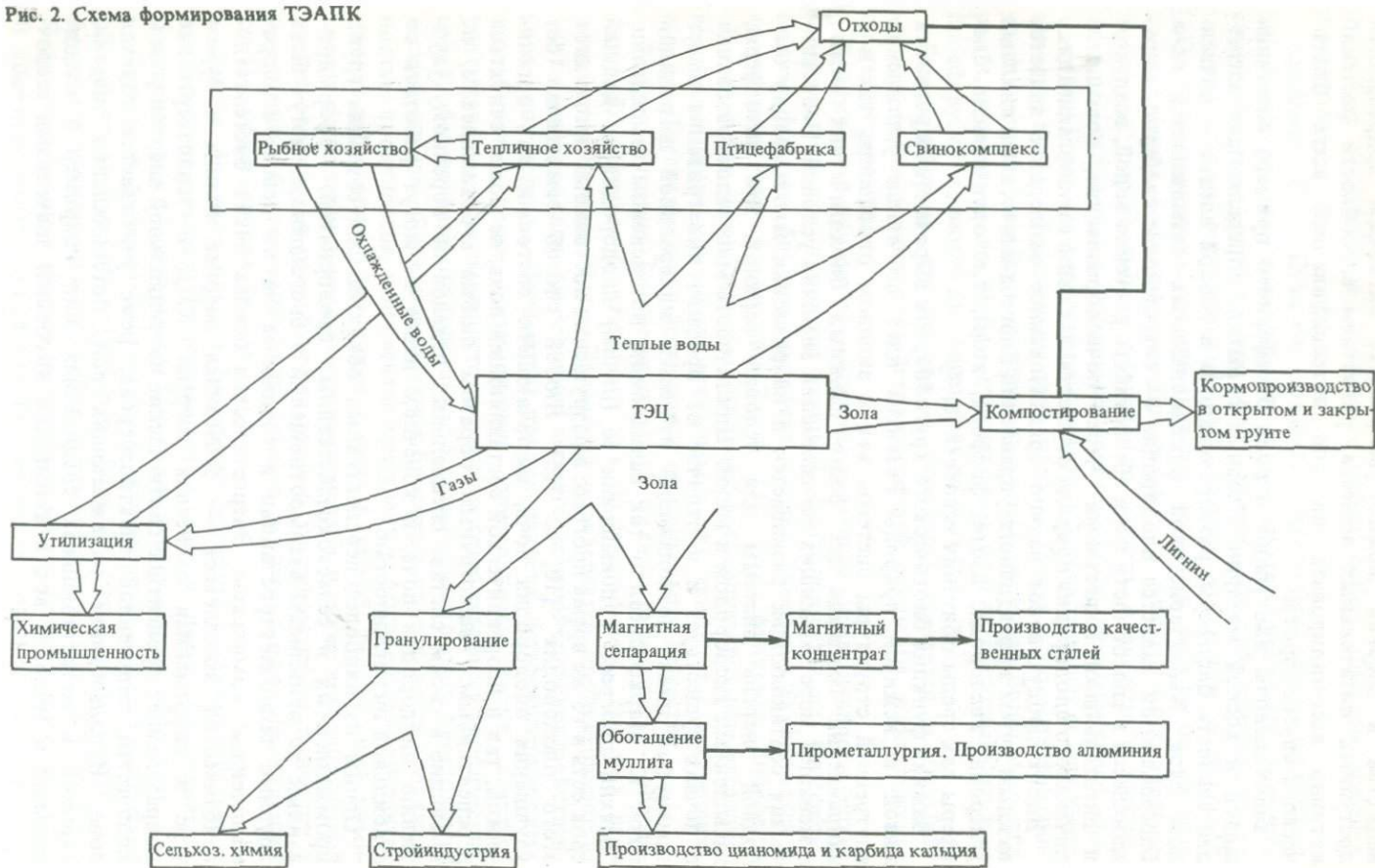
Биогеоценозы выступают в роли биосферного примера сочетания живой и косной материи. Главные события, определяющие жизнедеятельность биосферы, разворачиваются в тонкой пленке — почвенном слое. Характеристикой функциональных возможностей почв биогеоценозов является плодородие — комплексное свойство, выражающееся в способности почв обеспечивать растения водой, воздухом и питательными веществами. Через почвообразование, повышение почвенного плодородия природа осуществляет свою самоорганизацию.

Высокопродуктивное научно организованное земледелие является важным путем эффективного управления биогеохимическими циклами углерода, кислорода, азота, фосфора, воды, т.е. оптимизации биосферы как среды обитания человека [6, 7].

Важная функция биотического кругооборота выражается в развитии живой и неживой природы. Развитие идет по линии усложнения внутренней структуры системы как в видовом отношении, так и в направлении создания все более сложных биологических видов, в меньшей мере зависящих от изменений внешних условий. Неорганическая составляющая развивается в направлении минимизации свободной энергии системы для условий верхних зон литосферы, насыщенных кислородом и водой. Цикличность минералообразования в почвах существует и в отличие от профиля выветривания имеет замкнутый цикл, позволяющий избежать минеральной деградации почв. К. Маркс писал о так называемом интенсивном земледелии: "Всякий прогресс в повышении ее (почвы) плодородия на данный срок есть в то же время прогресс в разрушении постоянных источников этого плодородия" [10, с. 515]. Любой способ земледелия без улучшения плодородия почв, включающего состояние как органической, так и неорганической составляющей почв, не может считаться перспективным. Аналогичным образом любые агрокомплексы, не имеющие в своем составе специальных отделов по коренному улучшению плодородия почв, в конечном итоге не могут работать со стабильной интенсивностью.

Одним из наиболее перспективных объектов для создания групп промышленных и сельскохозяйственных предприятий, сформированных по принципам взаимоотношений в биогеоценозе, могут быть крупные теплостанции и созданные на их основе агропромышленные комплексы. Энергетическая основа таких биогеотехноценологических комплексов — запасенная энергия солнца в буром угле и современная солнечная энергия. КПД в теплотехнике подразумевает процентное соотношение потенциальной энергии угля и количества полученной электроэнергии, реже учитывается горячая вода. Использование охлаждающих вод, потенциальной энергии, скрытой в метастабильных соединениях золь, например в оксиде кальция и муллите вод с аномально высокими значениями щелоч-

Рис. 2. Схема формирования ТЭАПК



ности, углекислого газа и т.д., резко повышает коэффициент использования энергии угля.

Определяющими в формировании комплекса предприятий являются геохимические особенности углей, химический и минеральный состав зол, наличие в углях токсичных элементов и их перераспределение в процессе сжигания и во всей технологической цепочке электростанции: уголь — котел ТЭЦ — шлак — зола — думы — теплые воды — стоки. Невозможность или нерентабельность извлечения тяжелых металлов обуславливает поиск таких путей утилизации зол, которые препятствовали бы рассеянию токсичных соединений, например производство силикатного кирпича или каменное литье. Кальциевый состав зол и наличие в них биофильных элементов служит обоснованием использования зол в сельском хозяйстве. Глиноземистый состав минеральной части углей, налаженный процесс сепарации муллита из зол позволяет создавать при ТЭЦ алюминиевое производство. Высокие концентрации магнитной составляющей в золах, где магнетит обогащен легирующими элементами, могут стать основанием для развития производства высококачественных сталей или порошковой металлургии. Объем и набор сельхозпредприятий зависит от мощности ТЭЦ и состава зол, так как последние во многом определяют реальные перспективы возобновления плодородия почв.

Согласно разработкам В.Г. Корочкина [8], модель сельхозгруппы выглядит следующим образом. В центре — производство яиц, мяса птицы, свинины на промышленной основе, племенное и репродукторное производство, направленное выращивание молодняка. Здесь же растениеводство на промышленной основе в закрытом и открытом грунте, выращивание шампиньонов, рыбоводческое хозяйство и производство комбикормов. Затем идут периферийные узкоспециализированные овоще-молочно-зерновые совхозы ближнего радиуса расположения, сменяемые молочно-зерновыми совхозами среднего радиуса. И наконец, откормочные и овцеводческие совхозы.

В модели отчетливо выражено упрощение технологии и все более узкая специализация по мере перехода от центрального, наиболее энергоемкого звена к периферийному мясо-зерновому совхозу. Она предусматривает размещение энергоемких производств вокруг ТЭЦ, обеспечивает развитие социальной инфраструктуры. В схеме есть уязвимые места, касающиеся кормовой базы, утилизации органических остатков, промышленного воспроизводства плодородия почв.

Важный второй путь интенсификации сельского хозяйства — создание на энергетической базе крупных теплоэлектростанций мощных агропромышленных комплексов с замкнутым циклом производства. Теплоэнергоагропромышленные комплексы (ТЭАПК, рис. 2) должны, по мнению академика Л.В. Таусона, создаваться вблизи крупных ТЭС [16]. В рамках сельскохозяйственных подсистем ТЭАПК должны решаться проблемы утилизации отходов животноводческих комплексов, использования теплой воды в тепличных комбинатах, создание кормовой базы из аквакультур, обладающих колоссальной

продуктивностью по белку. Ключевым моментом комплекса должно явиться создание резерва "экологических" почв.

Крупные тепличные хозяйства, аналоги автотрофных организмов биогеоценоза, в настоящее время специализируются на производстве овощей. Вместе с тем они могут стать основой кормопроизводства для животноводческих комплексов. Эффективность кормопроизводства может быть обеспечена переходом к аквакультурам с высоким содержанием белка, развиваемым на теплых водах ТЭЦ, а также на системах биологической регенерации в протеин отходов животноводства с помощью биотехнологии и личинок насекомых. На всех этапах биоциркуляции элементов необходимо вести контроль за распределением азота, фосфора, биофильных элементов и токсичных соединений. Накопление последних в трофической цепи является лимитирующим фактором в развитии сельхозпредприятий, поскольку в будущем качественная компонента в питании, в том числе сбалансированность по микроэлементам, будет преобладать над количественными характеристиками.

Гетеротрофные организмы являются необходимой составляющей биогеоценоза. Они подразделяются на потребителей, трансформирующих и разлагающих органические вещества, и деструкторов (грибы, бактерии), преобразующих сложные органические вещества в простые минеральные соединения, создавая элементы питания для автотрофных организмов. В функционировании биогеоценоза велика роль почвенных животных — сапрофагов, питающихся органическими остатками отмерших растений и почвенных микроорганизмов (грибов, бактерий), разлагающих и минерализующих эти остатки. От их деятельности во многом зависят структура почвы, образование гумуса, содержание в почве азота и фосфора. Почвенные животные и микроорганизмы являются наиболее ранимыми при воздействии техногенных факторов членами биогеоценозов. Убывающее плодородие почв обусловлено видовым и качественным сокращением почвенной фауны в результате химизации земледелия и техногенного пресса токсичных соединений.

Активное вовлечение в оборот маргинальных земель приводит к быстрой их деградации, несмотря на внесение минеральных и даже органических удобрений. Невосполнимый вынос многих элементов с сельхозпродуктами, нарушение стационарного равновесия в почвах приводит к дисбалансу природных почвенных процессов. Существующие способы восстановления плодородия почв не всегда способны эффективно выполнять свои функции, т.к. многие из них нацелены на максимальное получение продукции, а не на поддержание природного почвенного равновесия. Традиционное восстановление плодородия почв основано на внесении минеральных туков как источников азота, калия и фосфора и органических удобрений для восстановления гумуса. Стабилизация рН почв ведется за счет внесения извести. Подобная интенсификация сельского хозяйства нарушает многие равновесные геохимические процессы в почвах, приводя их к постепенной деградации.

История показывает, что интенсивное земледелие возможно лишь

при специфическом способе возобновления плодородия почв. Экологические катастрофы антропогенного происхождения не являются признаком технически развитого общества. Человечество и на ранних этапах развития цивилизации неоднократно оставляло за собой пустыни. Мелиорация земель на территории Месопотамии и Северной Африки привела в первом случае к засолению почв, а во втором — к опустыниванию. Причины нарушения природных равновесий станут понятнее, если оценить состояние почв в Египте, Китае, Японии и Индонезии — цивилизациях, сохранивших естественное плодородие почв.

Почвообразование представляет собой часть литогенеза, неразрывно связанную с выветриванием. Стабильное плодородие почв требует не только сохранения баланса органики и азота, фосфора, калия, но и определенного соотношения составляющих глинистой фракции. Постоянное поступление природного высокорекреационного органо-минерального вещества (ил в Египте, лесс в Китае, вулканический пепел в островных государствах западного обрамления Тихого океана) во многом определяет стабильность плодородия почв этих регионов. Аморфизованные или диспергированные минеральные составляющие ила, лесса и вулканического пепла являются тем субстратом глинистого минералообразования, который позволяет возвращать минеральную составляющую почв в начальную фазу профиля выветривания. В направлении гиббсит—каолинит—гидрослюды—монтмориллонит возрастает способность глинистых минералов стабилизировать кислотность—щелочность поровых растворов, поддерживая величину рН нейтральной. Если гумус определяет как энергетику, так и сорбционные свойства почв и регуляцию катионного объема, то минеральная фракция почв помимо этого обеспечивает нейтральную реакцию почв. Необратимая деградация глинистой фракции происходит в результате интенсификации процессов выветривания при изменении климата, возрастании аэрации, поверхностного стока, а также выноса продукции сельского хозяйства за пределы системы.

Создание искусственной почвы требует постоянного привноса вещества. Ориентироваться на естественное формирование черноземов как на модель искусственного почвообразования не приходится, так как она характерна для замкнутого цикла миграции элементов. Интенсивное земледелие активизирует потоки вещества и энергии в почве, что приводит к ускоренному разрушению минеральной фракции и сгоранию органических компонентов.

Равновесие в почвах определяется взаимодействием трех газовых фаз: атмосферной (преимущественно O_2 и N_2), газовой почвенных пор (CO_2) и заземленной атмосферой (CO , CH_4); трех водных фаз: гравитационной воды, поровых растворов, равновесных гумусу и минеральной фазе; двух твердых фаз: гумуса и минеральной составляющей (рис. 3). Каждая из перечисленных фаз является своеобразной мультисистемой, включенной потоком энергии и балансом масс в мегасистему "почва", стационарное равновесие которой поддерживается потоком солнечной энергии, наличием воды и газо-

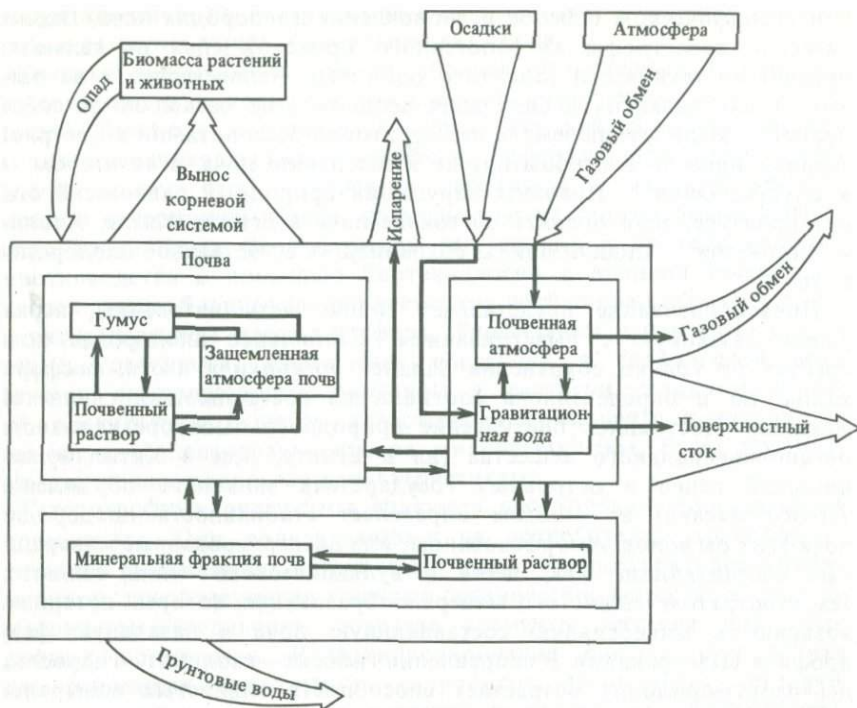


Рис. 3. Мегасистема "Почва"

вым обменом. В естественных биогеоценозах мегасистема "почва" находится в равновесии. Антропогенная деятельность приводит к нарушению в мегасистеме геохимических циклов углерода, азота, калия, фосфора и других макро- и микроэлементов, смещению равновесий "гравитационная вода — почвенные растворы", "почвенная атмосфера — защемленная атмосфера почв".

Рассмотрение физико-химических равновесий в мегасистеме "почва", включающей мультисистемы ("осадки", "атмосфера", "поверхностный сток", "биомасса") и три подсистемы, относящиеся к собственно почвам ("гумус", "глинистая фракция", "почвенная атмосфера" и "гравитационная вода"), является одним из перспективных направлений в создании плагационных моделей. Моделируя различные варианты антропогенного влияния на почву — повышение кислотности осадков, дисбаланс биомассы, повышение азрации и гидратации, внесение избытка минеральных удобрений, извести и т.д., можно разработать модель антропогенно измененных почв. Второй вариант задачи предусматривает отработку различных принципов создания искусственных почв.

В биогеотехноценозах создаются уникальные условия для промышленного производства почв. Ингредиентами почв могут служить отходы птицефабрик, свинокомплексов и деревообрабатывающих комбинатов; минеральной матрицей — сухие золы ТЭЦ. Задача

исследователей заключается в расчете баланса биофильных макро- и микроэлементов и соответствующих количеств ингредиентов для формирования почв. Процесс почвообразования идет по принципам самоорганизации и саморегулирования за счет жизнедеятельности микрофлоры. Комплексирование разумного регулирования и самоорганизации является основой создания почв, сбалансированных по фосфору, соединением азота, калию, гумусу и биофильным элементам, с нейтральными поровыми растворами. Появляются принципиальные возможности создания почв с заданными свойствами для различных сельскохозяйственных культур. Главные достоинства такого типа почвообразования заключаются в их экологичности, рентабельности, многопрофильности. Обеспеченные высокоэффективными почвами хозяйства могут успешно разводить растениеводство как в открытом, так и в закрытом грунте. Подобные почвы не представляют угрозы для микрофлоры, технологичны при внесении, не несут опасности нитратного и бактериального загрязнения, обладают присущим природным почвам свойством — саморегуляцией биофильных элементов в системе "почва—раствор". Почвообразование замыкает цикл биогеотехноценоза.

Концепция биогеотехноценоза позволяет по-новому подойти к проблеме моделирования природных систем. Задача моделирования сводится при этом к расчету баланса масс и обмена энергии. Как и в природных системах, для биогеотехноценозов должна быть характерна минимизация энергии. Определение баланса элементов в технологических и биологических циклах, выявление картины энергообмена, характеристика степени открытости системы в целом по энергии и массообмену, учет поступающего техногенного потока элементов и выноса за пределы системы в виде промышленной и сельскохозяйственной продукции — основные аспекты изучения биогеотехноценоза с целью расчета оптимальных соотношений промышленного и сельскохозяйственного производства.

Рассматривая автотрофность человечества, В.И. Вернадский [2] полагал главной ее составляющей синтез пищи. Столкнувшись с различными соотношениями изотопов элементов в биогенных и косных продуктах, он высказал обоснованные сомнения в перспективах искусственного производства пищи. Возможности биосферы не исчерпаны, и автотрофность человечества должна проявляться в создании по законам биосферы биогеотехноценозов, обладающих значительно большей продуктивностью, чем природные.

Антропосфера является переходным этапом к ноосфере, тем коротким периодом, в котором человечество должно осознать свое положение в биосфере, обязывающее изучать общие закономерности, сложившиеся в результате миллиардолетней эволюции. Задача состоит не в копировании природных процессов, но и не в создании таких технологических процессов, которые полностью выпадают из экологических рамок. Роль человечества предполагает поиск общих закономерностей и путей своего развития в рамках биосферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. М.: Наука, 1980. 320 с.
2. Вернадский В.И. Очерки геохимии. М.: Наука, 1983. 270 с.
3. Диалектика живой природы. М.: Изд-во МГУ, 1984. Т. 5. 360 с.
4. Жерихин В.В. Экологический кризис — прецедент в мезозое // Энергия: экон., техн., экол. 1984. N 1. С. 54—61.
5. Коваленко П.П. О критериях оптимизации и эколого-экономической эффективности технологических производств при учете их влияния на окружающую среду // Рационал. использование природ. ресурсов и охрана окруж. среды. 1980. N 3. С. 43—46.
6. Ковда В.А. Биосфера, тенденции ее изменения и проблемы сельского хозяйства // Социальные аспекты экологических проблем. М.: Наука, 1982. С. 211—219.
7. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 264 с.
8. Корочкин В.Г. Групповое размещение сельхозпредприятий на промышленной основе с кооперированием коммуникаций и базированием на энергетике промузла: Методич. рекомендации. Новосибирск: СО ВАСХНИЛ, 1981. 29 с.
9. Марахов В.Г., Пигров К.С. Критерии новой научно-технической революции // Социально-экологические проблемы современности и новая НТР. Л.: Наука, 1981. С. 58—70.
10. Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд. Т. 23. 515 с.
11. Моисеев Н.М. Гуманитарные проблемы системного анализа большой экологии // Вестн. АН СССР. 1980. N 10. С. 78—83.
12. Нуйкин Ю.Л., Сутурин А.Н. Некоторые аспекты комплексной переработки зол различных углей пирометаллургическим способом // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. II. С. 225—226.
13. Сукачев В.Н. Основные проблемы биоценологии // Журн. общ. биологии. 1965. Т. 26, N 3. С. 249—260.
14. Сутурин А.Н., Бычинский В.А. Золо углей — потенциальное минеральное сырье // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. II. С. 193—195.
15. Сушко Н.А. Влияние окружающей среды больших городов на здоровье населения // Исследования по методологии статистики. М.: Наука, 1981. С. 35—39.
16. Таусон Л.В. Геохимия сегодня и завтра // Наука в СССР. 1983. N 1. С. 69—72.
17. Федоров Е.К. От описания к проектированию природы // Философия, естествознание, современность: Итоги и перспективы исслед. 1970—1980. М.: Наука, 1980. С. 134—150.
18. Altieri M. Mixed farming system // Environment, 1981. Vol. 23, N 10. P. 35—37.
19. Barbour A.K. Cadmium — environmental aspects of production and use // Ind. and Environ., 1982. Vol. 5, N 1. P. 17—19.
20. Lehnder J., Linder S.N. The sulfur cycles // Natur. Environ. and Biochem. Cycles. Berlin e.a., 1980. P. 105—145.
21. Neal J. The DOE program in coal waste management // Resour. Recov. from Solid Wasters. Proc. Conf., Miami Beach, Fla, May 10—12, 1982. New York e.a., 1982. P. 1—9.
22. Olson J.S. The role of the biosphere in the carbon cycle // Beyond Energy Crises: Opportunity and Challenge. 3rd Int. Conf. Energy Use Manag., Berlin (West), Oct. 26—30, 1981. Vol. 4. Oxford e.a., 1981. P. 125—140.

В.С. Голубев

ПРИРОДНЫЕ ФАКТОРЫ ЭВОЛЮЦИИ НООСФЕРЫ (теоретическая модель)

Ноосфера — это часть преобразованной биосферы, в которой осуществляется деятельность человека. Проблемные вопросы учения о ноосфере были последовательно сформулированы В.И. Вернадским. Один из главных среди них — причины прогрессивной эволюции ноосферы, ибо направленный, прогрессивный характер развития ноосферы не вызывает сомнения, об этом свидетельствует вся история человечества.

Ноосфера является открытой системой (по терминологии термодинамики), обменивающейся веществом и энергией с окружающей средой (литосферой, атмосферой) и неравновесной по отношению к ней. Будучи лишенной такого обмена, она неизбежно деградирует, а ее структуры разрушаются. Следовательно, при исследовании эволюции ноосферы нельзя не принимать во внимание роль окружающей среды, природного фактора. Цель исследования эволюции ноосферы как одной из геосфер (в рамках геолого-географических наук) — изучить роль природных факторов в ее развитии. При таком исследовании имеется в виду, что основное значение в эволюции ноосферы имеет социальный фактор. Однако социальные факторы изучаются общественными науками и поэтому здесь не рассматриваются.

Какими же методами можно подойти к решению поставленной задачи? Методами географии, археологии, истории и других наук, которые дают необходимый фактический материал. Для последовательной интерпретации этого материала полезно иметь теорию эволюции ноосферы, теоретические модели эволюции под действием природных факторов. О плодотворности таких моделей следует судить по совпадению следствий из них с наблюдаемыми закономерностями.

При попытке построения теоретической модели эволюции автор опирался на известное высказывание К. Маркса: "Слишком расточительная природа ведет человека, как ребенка на помочах. Она не делает его собственное развитие естественной необходимостью".

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭВОЛЮЦИИ НООСФЕРЫ

Несмотря на всю сложность структуры взаимодействия ноосферы с окружающей средой, можно рассмотреть предельно упрощенную модель, которая отражала бы термодинамический (энергетический) аспект такого взаимодействия и факторы его эволюции.

Будем рассматривать ноосферу как открытую систему, в которой осуществляется основной процесс утилизации энергетических ресурсов (запасов угля, нефти, гидроресурсов и т.п.) и сопряженный с ним — получения общественного продукта из "рассеянного вещества" (неоргани-

ческого и органического) Земли¹. В рамках этих процессов формализуются основные виды производственной деятельности человека.

Пусть A — работа, затрачиваемая при реализации сопряженного процесса, ϵ — количество энергии, получаемой в основном процессе. Введем коэффициент полезного действия (КПД) сопряженного процесса:

$$\eta = A/\epsilon. \quad (1)$$

Чем больше η , тем при меньших затратах энергии ϵ основного процесса функционирует ноосфера (с заданным значением A). При одинаковых энергетических затратах (ϵ), ббльшим значениям η отвечают процессы с ббльшим значением A . Но чем больше A , тем более сложны и объемны сопряженные процессы, осуществляемые в ноосфере, тем более они удаляют ноосферу от равновесия с окружающей средой.

Допуская то, что прогресс ноосферы — это усложнение со временем ее структуры, ноосферных процессов, рост их энергетической эффективности, легко прийти к следующему заключению: при прогрессивной эволюции ноосферы возрастает со временем КПД сопряженного процесса производства общественного продукта. Это записывается в виде условия (аналогичного условию прогрессивной эволюции других геосфер—литосферы и биосферы [1—3]):

$$d\eta/dt > 0. \quad (2)$$

Предельно схематизируем процесс получения общественного продукта и будем рассматривать его формально как концентрирование "рассеянного вещества" Земли от концентрации q_0 в окружающей среде (источнике) до q_{max} (состояния "концентрированного вещества") в ноосфере.

Процессы концентрирования широко распространены в природе (например, при рудообразовании путем мобилизации рассеянного рудного вещества горных пород) [1].

Выражение для работы концентрирования 1 грамм-моля вещества в естественном процессе, протекающем бесконечно медленно, термодинамически обратимо [5] и имеет вид [1]:

$$A = RT \ln q_{max}/q_0, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура в системе.

Допустим, что уравнение (3) приближенно описывает искусственные процессы концентрирования вещества (осуществляемые человеком).² С учетом (3) выражение (1) для КПД запишем следующим

¹ Основной процесс может осуществляться в отсутствие сопряженного, в то время как сопряженный — лишь на фоне основного. Действительно, получение общественного продукта из "рассеянного вещества" Земли связано с затратой энергии основного процесса.

² Указанное допущение выполняется, если естественные и искусственные процессы протекают термодинамически обратимо. Этот случай следует рассматривать как предельный, идеальный, так как в действительности как естественные, так и искусственные процессы концентрирования вещества необратимы.

образом:

$$\eta = \frac{nRT}{\epsilon} \ln \frac{q_{max}}{q_0}, \quad (4)$$

где n — число грамм-молей концентрируемого вещества.

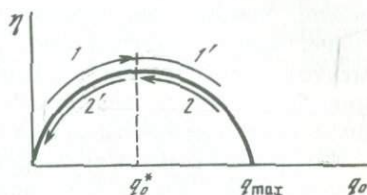
Для анализа факторов эволюции ноосферы необходимо задаться видом зависимости n от q_0 . Примем простое допущение, что масса концентрируемого вещества пропорциональна его концентрации в источнике:

$$n = \gamma q_0. \quad (5)$$

Линейная зависимость n от q_0 установлена для природных процессов концентрирования вещества [1]. Если же сделать еще более простое

Зависимость КПД (η) сопряженного процесса концентрирования "рассеянного вещества" Земли от его концентрации (q_0) в источнике, по [2]

1 — путь прогрессивного развития по типу "эволюции роста"; 2 — то же, по типу "эволюции прогресса"; 1' — путь регрессивной эволюции при увеличении концентрации q_0 ; 2' — то же, при уменьшении q_0



допущение об отсутствии зависимости η от q_0 ($\eta = \text{Const}$), то при $q_0 \rightarrow 0$ в (4) имеем $\eta \rightarrow \infty$, что не имеет физического смысла.

Выражение для КПД примет вид:

$$\eta \omega = \alpha q_0 / \epsilon \ln q_{max} / q_0, \quad \alpha = \gamma RT. \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что эволюция ноосферы определяется зависимостью от времени величин q_0 , q_{max} , ϵ , γ , (α). Эволюция ноосферы происходит на фоне увеличения потребляемой энергии ($d\epsilon/dt > 0$). Чтобы при этом эволюция ноосферы имела прогрессивный характер ($d\eta/dt > 0$), необходим соответствующий рост со временем величин α и q_{max} (уравнение (6)). Рост величины α означает увеличение со временем массы (n) концентрируемого вещества (уравнения (5), (6)), что следует интерпретировать как увеличение количества общественного продукта, объема производства. Рост q_{max} можно интерпретировать как усложнение реализуемых в ноосфере процессов, структуры ноосферы.

Развитие ноосферы возможно по двум направлениям. Если рост величины q_{max} со временем происходит незначительно, а все больше энергии расходуется на увеличение количества производимой продукции (n) без ее совершенствования, то это — "эволюция роста". Такая ситуация реализуется в "обществе потребления". Наоборот, случай прогрессивной эволюции, при котором наиболее существен рост величины q_{max} , может быть условно назван "эволюцией прогресса". Это — развитие по интенсивному пути.

Природные факторы эволюции определяются зависимостью η от q_0 . Анализ этой зависимости показывает, что КПД сначала растет с ростом q_0 (при $0 < q_0 < q_0^*$), а затем падает, при $q_0^* < q_0 < q_{max}$ (см. рис.)¹.

¹ При анализе (6) легко найти, что $q_0^* = q_{max}/e$, $e = 2,718...$ — число Непера.

Имеем два принципиально разных типа прогрессивной эволюции [2, 3]: 1) $d\eta/dq_0 > 0$, $dq_0/dt > 0$ — "эволюция роста" при увеличении концентрации вещества в источнике (от 0 до q_0^*); 2) $d\eta/dq_0 < 0$, $dq_0/dt < 0$ — "эволюция прогресса" при уменьшении концентрации вещества в источнике (от q_{max} до q_0^*). В последнем случае ноосфера отвечает на уменьшение концентрации вещества ($dq_0 < 0$) совершенствованием, эволюцией ($d\eta > 0$) процесса ее функционирования — концентрирования вещества источника. Это случай устойчивой эволюции по отношению к "неблагоприятным" внешним условиям (уменьшению концентрации "рассеянного вещества" Земли).

Главная линия прогрессивной эволюции ноосферы обусловлена уменьшением со временем концентрации "рассеянного вещества" Земли ($dq_0/dt < 0$) из-за постепенного истощения сырьевых ресурсов Земли, уменьшения плодородия почв, все большего вовлечения в общественное производство редких и рассеянных химических элементов и т.п. Чтобы функционировать при уменьшении концентрации "рассеянного вещества" ($dq_0 < 0$), ноосфере необходимо совершенствовать процессы своего функционирования ($d\eta > 0$).

С течением времени эволюция ноосферы может ускоряться ($d^2\eta/dt^2 > 0$), замедляться ($d^2\eta/dt^2 < 0$) или быть стабильной ($d^2\eta/dt^2 = 0$). Это определяется видом функциональной зависимости величин q_0 , q_{max} и ε от времени.

Уравнение (6) получено в рамках идеализированной модели ноосферы. В общем случае зависимость η от q_0 и q_{max} должна сохраниться, но она будет иметь более сложный характер. При этом эволюция будет также определяться как внутренними свойствами ноосферы, ее структурой — видом зависимости η (q_0 , q_{max} , ε), так и внешними условиями, географической средой (q_0/t).

С учетом полученных результатов главную линию эволюции ноосферы можно схематически представить как рост величины η на фоне уменьшения q_0 и при увеличении q_{max} . Увеличение q_{max} происходит скачкообразно при революционных изменениях в способе функционирования ноосферы (при переходе от собирательства к земледелию, при промышленной революции и т.п.).

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ЭВОЛЮЦИИ НООСФЕРЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНЫХ ФАКТОРОВ

В рамках развитой модели природным фактором эволюции ноосферы, является, по существу, ограниченность природных ресурсов вообще и каждой страны в частности. От этого зависит ограниченность общего количества материальных благ. Их распределение внутри общества определяется его структурой, социальным устройством. От структуры общества зависит, как протекает эволюция ноосферы.

Приложение найденных выше общих закономерностей эволюции ноосферы к интерпретации конкретных фактов ее развития — задача не простая. Попытаемся обсудить некоторые возможные направления таких приложений, допуская, что развитие ноосферы под дейст-

вием природных факторов по двум направлениям: "эволюция роста" и "эволюция прогресса".

Развитие по типу "эволюция роста" (см. рис., 1) происходит в наиболее благоприятных условиях увеличения со временем концентрации "рассеянного вещества" Земли, необходимого для функционирования ноосферы. "Эволюция роста" приводит преимущественно к росту массы "концентрированного вещества" ноосферы (обобщенного продукта общественного производства) при слабом прогрессе.

Более того, при чрезмерном увеличении концентрации "рассеянного вещества" ноосфера функционирует в режиме "прогрессирующего изобилия", и наступает регресс (см. рис., 1'). Развитие по типу "эволюция прогресса" (2) происходит на фоне неблагоприятных условий внешней среды — уменьшения (до определенного предела) концентрации "рассеянного вещества" Земли. Оно сопровождается быстрым прогрессом. Однако при чрезмерном уменьшении концентрации (от q_0^* до 0) система функционирует в режиме "прогрессирующего голодания", и поэтому наступает регресс (2').

Отмеченный путь развития по типу "эволюции прогресса", по-видимому, вероятен на ранних этапах эволюции, характеризующихся "малой" неравновесностью систем по отношению к окружающей среде (в данном случае на этапе становления гоминид и в первобытном обществе). Второй вариант "эволюции прогресса" реализуется при $q_{max} \gg q_0$, когда система уже существенно неравновесна относительно окружающей среды. При $dq_0/dt < 0$ в (6) условие прогрессивной эволюции (2) выполняется, если $dq_{max}/dt > 0$. Последнее следует интерпретировать как усложнение структуры ноосферы.

Допущение двух указанных типов эволюции является предельным упрощением реального процесса развития, неизбежным при моделировании. Однако такой подход вполне оправдан для выяснения тенденций влияния природного фактора на эволюцию ноосферы.

Природный фактор имел особенно существенное значение на начальном этапе эволюции ноосферы, в первобытном обществе, а также при становлении гоминид. Имеющиеся на этот счет современные представления [4] подтверждают мысль К. Маркса о том, что более суровые природные условия способствовали прогрессивной эволюции человека. Это следует и из развитой модели эволюции.

Человек отличается от других открытых систем (объектов) живой природы тем, что он сам осуществляет подвод энергии (используя энергетические ресурсы Земли). Образно говоря, человек "отделился" от природы, как только научился пользоваться огнем. На начальном этапе развития ноосферы увеличение потребляемой энергии было незначительным, так что в уравнении (6) можно приближенно положить $\epsilon = \text{Const}$.

Факторами эволюции ноосферы остаются: внутренний — рост величины q_{max} со временем — и внешний — изменение q_0 со временем.

Рост величины q_{max} связан с утверждением специфической формы взаимодействия предшественников человека с окружающей средой — орудийной деятельности [4]. Это означало увеличение КПД сопряженного процесса концентрирования "рассеянного органического

вещества" Земли гоминидами (по сравнению с животными), прогрессивную эволюцию процесса "добычи пищи". Но рост КПД за счет орудийной деятельности, по-видимому, был незначительным. Основным был природный фактор ($q_0(t)$).

Сначала эволюция протекала в основном за счет расширения пищевых ресурсов при переходе к всеядному питанию (не только за счет биомассы фауны, но и флоры). Это приводило к росту концентрации необходимого для жизни "рассеянного органического вещества". Становление гоминид на начальном этапе происходило, по-видимому, по типу "эволюции роста", когда в достаточно благоприятных условиях географической среды происходил рост численности слабо прогрессирующих гоминид. Прогресс был медленным, эволюция часто прерывалась стихийными бедствиями, при которых прогрессивная эволюция сменялась на регрессивную. Гоминидам не хватало пищевых ресурсов, и они вымирали. Поэтому в генеалогическом древе человека имеется много отмерших ветвей. Наконец, совершенствование орудийной деятельности привело к такому увеличению КПД сопряженного процесса (росту q_{max}), при котором неблагоприятные условия внешней среды уже ускоряли прогресс гоминид.

Возникновение классового общества неразрывно связано с появлением воспроизводящих форм хозяйства — земледелия [4]. Функционирование ноосферы в основном сводится к земледелию без использования машин. Основным процессом при этом по-прежнему остается биологическое окисление пищевых продуктов человеком (кормов — животными). Благодаря земледелию резко возросла масса органического вещества (пищи), потребляемого в основном процессе, что в рамках модели означает резкий рост величины ε . Чтобы при этом ноосфера прогрессивно эволюционировала, т.е. выполнялось условие (2), необходим в соответствии с (1), (6) и больший рост величины A (q_{max}). Последнее означает резкое усложнение структуры ноосферы, скачок степени неравновесности ноосферы по отношению к окружающей среде. Причина усложнения структуры общества, в том числе, вероятно, появления классов — наличие благодаря земледелию избыточных пищевых ресурсов. Как только они появляются, так на их фоне зарождаются сопряженные подсистемы — классы, утилизирующие избыточный продукт.

Что касается причин возникновения земледелия, то в рамках развитой модели эволюции — это прогрессирующая недостаточность присваивающего хозяйства, обусловленная либо ухудшающимися условиями природной среды (постепенным истощением объектов собирательства), либо увеличением численности людей. Чтобы выжить, люди вынуждены перейти к производящему хозяйству. Если же собирательство давало требуемое количество пищи, то переход к производящему хозяйству с последующим возникновением классов не имел места.

Эволюция классового общества протекала вначале на основе развития земледелия. Затем по мере использования новых энергетических источников эволюции ноосферы ускорила, рост величины η сопровождался ростом A — уравнение (1), наступила промышленная

революция. Накопление богатств отдельными странами за счет эксплуатации и ограбления других означало развитие по типу "эволюции роста". При этом при определенных условиях наблюдается регрессивная стадия (см. рис., I') эволюции фактически из-за прекращения развития производительных сил. Возможно, это — одна из причин упадка и гибели некоторых древних цивилизаций.

Развитие общества по второму варианту "эволюции прогресса" происходило в достаточно суровых условиях природной среды (Европа), и чем суровее были эти условия, тем больше ускорялся прогресс. В силу этого ареалы прогресса постепенно смещались на север [4].

Общность способа функционирования эволюционирующих систем в неживой и живой природе [2, 3] — сопряжение процессов — обуславливает существование единой закономерности развития: онтогенез (развитие индивида) есть краткое повторение филогенеза (история индивида). Аналогичную закономерность применительно к развитию человека можно назвать гомогенетическим законом (по аналогии с биогенетическим и геогенетическим [6] законами).

Можно привести ряд аналогий между процессом становления и развития человечества и развитием отдельного индивида. Так, последовательность развития ребенка (ползание—прямохождение—речь—рисование—письменность) в общих чертах повторяет аналогичную последовательность развития первобытного человека. Отношение человека к окружающей среде в процессе от собирательства до орудийной деятельности также аналогично отношению индивида: от детских игр до овладения профессией.

На основе гомогенетического закона развития можно, по-видимому, понять некоторые особенности становления и развития ноосферы. Например, человек как индивид растет; одновременно в процессе обучения увеличиваются его знания об окружающем мире. Однако активная деятельность индивида, воздействующая на окружающий мир, начинается в основном, когда его рост прекратился.

Вероятно, аналогично (и на это уже указывалось) происходило становление гоминид: сначала на основе роста их численности ("эволюция роста") при слабом прогрессе, затем — путем совершенствования орудийной деятельности ("эволюция прогресса"). Современные тенденции роста народонаселения в развивающихся странах и его стабилизации в развитых показывают, что эти страны находятся соответственно в "юношеском" и "зрелом" возрасте. По мере промышленного развития рост населения в развивающихся странах неизбежно замедлится, а общая численность населения Земли стабилизируется — "эволюция роста" (в отношении народонаселения) в развивающихся странах сменяется на "эволюцию прогресса".

Как уже указывалось, человек отличается от других объектов живой природы тем, что он сам осуществляет подвод энергии. Развитие ноосферы протекало при непрерывном увеличении используемых людьми энергетических ресурсов ($de/dt > 0$). Чтобы при этом ноосфера прогрессивно эволюционировала, условие (2), необходим,

в соответствии с (1), еще более быстрый рост со временем величины A . Это означает непрерывное усложнение структуры ноосферы, все большее удаление от равновесия с окружающей средой.

Однако скорость изменения структуры ноосферы (как и других процессов) конечна. Следовательно, за счет кинетических факторов возможно определенное несоответствие между уровнем использования энергетических ресурсов и структурой ноосферы. Это отставание в развитии структуры ноосферы особенно существенно в периоды быстрого роста используемых энергетических ресурсов. Неоднократное возникновение противоречия между структурой ноосферы и ее энергетическим потенциалом необходимо, по-видимому, учитывать при решении вопроса о том, как реализуется эволюция ноосферы.

Большинство процессов, осуществляемых человеком, относится к сопряженным, обуславливающим прогрессивную эволюцию ноосферы. Они идут по пути дальнейшего совершенствования ноосферы, все большего удаления ее от равновесия с окружающей средой (литосферой, атмосферой). Реализация сопряженных процессов возможна лишь благодаря основным — получения энергии [5] за счет природных источников. Увеличение КПД сопряженных процессов ноосферы есть, с одной стороны, рост их эффективности (α). По существу, это рост производительности труда. С другой стороны, увеличение КПД — это усложнение ноосферы, осуществление человеком все более сложных процессов, что невозможно без развития науки.

Эволюционные скачки в биосфере, по-видимому, происходили путем зарождения новых биосистем на фоне массового отмирания старых. Социальные преобразования в прошлом также зачастую были приурочены к большим войнам, сопровождались массовой гибелью людей. Преодоление этой тенденции эволюции, возможность достижения развитой ноосферы — центральная проблема ее эволюции. Будущее ноосферы видится в создании глобальных программ охраны природы, улучшения окружающей среды и условий жизни человечества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев В.С. Энергия и коэффициент полезного действия эпигенетического рудообразования // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272, N 4. С. 921—923.
2. Голубев В.С., Теняков В.А. О коэффициенте полезного действия сопряженных процессов в связи с геохимической и биологической эволюцией // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271, N 2. С. 402—405.
3. Голубев В.С., Теняков В.А. Термодинамическая модель геохимической и биологической эволюции // Геология и геофизика. 1984. N 9. С. 49—56.
4. Первобытный человек и природная среда. М.: ИГ АН СССР, 1974. 214 с.
5. Радушкевич Л.В. Курс термодинамики. М.: Просвещение, 1971. 288 с.
6. Рундквист Д.В. Использование закономерностей развития минеральных образований во времени при прогнозно-металлогенических исследованиях // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Ч. III, N 4. С. 407—421.

Н.Д. Давыдова, В.Г. Волкова

**ВЫБРОСЫ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ КАТЭКа
И ВОЗДЕЙСТВИЕ ИХ НА ЛАНДШАФТЫ
(современное состояние и прогноз)**

В связи со строительством и эксплуатацией разнообразных промышленных предприятий, отличающихся по характеру выбросов, необходим дифференцированный подход к оценке их техногенного воздействия на природу. Выбросы предприятий, работающих на высокосернистом каменном угле и жидком топливе, обычно содержат повышенное количество окислов азота и серы и оказывают подкисляющее действие на природную среду, что приводит к поражению лесов на значительной территории [12, 15, 16]. С газовыми выбросами связывается также повреждение деревьев в облачных горных лесах Западной Европы, Северной Америки [11, 13], высокогорных лесах Кавказа [8] и в других горных регионах.

Промышленные выбросы, содержащие кроме газов значительное количество твердого вещества, обогащенного щелочными и щелочно-земельными элементами, зачастую оказывают подщелачивающее действие на природную среду. Такие выбросы имеют теплоэлектростанции, работающие на бурых углях, целлюлозно-бумажные и глиноземные комбинаты, цементные заводы, некоторые металлургические заводы [2, 10, 14], а также комплексы алюминиевых заводов с теплоэлектростанциями и др. Всесторонние исследования по трансформации природной среды в таких условиях начали проводить сравнительно недавно [3—5,7].

Развитие энергетики Сибири в значительной степени связано с разработкой уникальных запасов углей Канско-Ачинского бурого угольного бассейна. Эти угли являются лучшими и экологически наименее опасными, так как характеризуются малым содержанием золы — 7—14%, серы — 0,3—0,9% и азота — 0,7—1,6% [14]. Тем не менее создание Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса требует изучения воздействия на природу как отдельных его звеньев, так и всего КАТЭКа в целом. В связи с этим в 1977 г. нами были начаты исследования на западном участке КАТЭКа (территории первоочередного освоения). Особое внимание уделялось изучению воздействия на природную среду работающей более 20 лет Назаровской ГРЭС. Полученные данные положены в основу составления прогноза воздействия планируемых теплоэлектростанций КАТЭКа на природную среду.

Изучение ландшафтов, развивающихся в техногенных условиях, велось по широкой программе, которая предусматривала комплексную оценку влияния промышленных выбросов на компоненты ландшафтов. Прежде всего определялись количество и химический состав веществ, поступающих в ландшафты, дальность и интенсивность их

Твердое вещество и почвы	Макроэлементы, %					
	Si	Ca	Na	Mg	Fe	Al
Твердое вещество						
зола из газоходов ГРЭС	16,5	20,5	1,0	3,0	10,5	5,8
шлаки	18,5	15,9	0,4	1,9	11,5	5,5
Зола из						
пульпы	19,0	14,0	0,8	2,4	10,5	5,1
снеговой воды	18,5	16,0	0,4	2,4	10,0	5,5
дождевой воды	18,0	15,1	0,5	2,3	9,6	5,3
Почвы						
в техногенных условиях	25,0	8,5	1,3	1,2	7,3	6,2
в естественных условиях (контроль)	32,5	1,5	1,0	0,9	2,1	5,9

переноса, скорость трансформации, сила воздействия на компоненты ландшафтов, их ответная реакция и, наконец, имеющиеся и потенциально возможные преобразования в ландшафтах. Изучались элементарные низкогорные лесные и луговые ландшафты и агроценозы в геохимически сопряженных рядах как в зоне техногенного воздействия ГРЭС, так и в контрольных условиях.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТЕХНОГЕННОГО ВЕЩЕСТВА И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЕ В ЛАНДШАФТАХ

В результате исследований установлена превалирующая в зоне ГРЭС роль твердого вещества выбросов (летучей золы) над газовой составляющей. Твердое вещество практически полностью оседает в локальной зоне, а сернистого газа — не более 5%. Основанием для такого вывода послужил расчет сульфатов газообразной составляющей выбросов путем определения общих запасов сульфатов в снеге, из которых вычитались сульфаты твердой составляющей выбросов. Основная масса (65—75%) сернистого газа вовлекается в региональный и глобальный перенос, за исключением 20—25%, связываемых в процессе десульфуризации в топках ГРЭС. Расчеты производились по количеству серы, оставшейся в сухой золе и шлаках отходов. Вследствие такого распределения концентрация сернистого газа в нижнем слое воздуха (до 100 м) локальной зоны воздействия чаще всего находится в пределах ПДК [15] и меняется от 0,01 до 0,05 мг/м³; примерно в этом же интервале колеблется и содержание окислов азота.

Твердые аэрозоли Назаровской ГРЭС, так же как шлак и зола, имеют высококальциевый состав (15—21% кальция). Кроме окиси кальция, в них содержится 18—19% кремния, 9—12% железа, 5,0—5,5% алюминия, 1,5—2,0% серы. Содержание микроэлементов близко к кларковому литосферы для титана, меди, кобальта, цинка, свинца или

	Микроэлементы, л · 10 ⁻³ %										
	Ti	Mn	Sr	Ba	Cu	Ni	Co	Pb	Cr	Zn	V
	410	390	160	140	2,7	7,8	2,8	1,4	5,6	7,0	4,4
	320	350	150	150	3,4	6,2	3,8	1,3	3,4	6,5	7,0
	420	320	140	140	4,5	7,4	3,0	2,3	5,0	7,0	5,7
	400	350	150	140	4,2	8,1	9,5	2,0	5,6	6,9	5,8
	450	330	120	110	4,5	8,6	2,3	2,2	5,8	6,6	6,0
	480	190	110	131	2,5	5,5	2,2	1,3	7,7	8,9	9,8
	460	110	30	70	1,5	3,5	1,1	1,8	11,0	6,2	6,2

несколько ниже — для хрома, ванадия, циркония, скандия. Характерно повышенное содержание в твердой составляющей выбросов (см. табл.) стронция и бария (0,14—0,16%), марганца (0,35—0,40%). Мышьяк в твердой (нерастворимой в воде) части аэрозолей не обнаружен.

Снеговая вода с наиболее загрязненных участков может содержать более 3 г/л нерастворимых примесей — золы (в подфакельных щелочных дождевых водах — более 1,5 г/л). Содержание микроэлементов в снеговой воде невысокое. Кадмий в ней не обнаружен. Свинец и в дождевых, и в снеговых водах присутствует в количестве 0,6—1,0 мкг/л. Для таких элементов, как барий, медь, мышьяк и особенно стронций, проявляется четкая закономерность в увеличении их концентрации в снеговой воде от фона к центральной части зоны загрязнения. Содержание стронция достигает 0,3—0,75 мг/л, что на порядок выше по сравнению с местным фоном и снеговыми водами чистых районов страны. Щелочная снеговая вода в пределах ареала максимального загрязнения обогащена кальцием (50 кг/л), серой (21), кремнием (10), стронцием (0,75), нитратами (0,025 мг/л). Общая ее минерализация повысилась до 150 мг/л.

Миграция элементов. Прокаленное твердое вещество выбросов активно гидратируется и частично растворяется при контакте с водой. В ландшафтах оно многократно подвергается обработке водными растворами, обедняясь подвижным веществом. В первую очередь оно теряет серу, стронций, натрий, кальций, барий, магний, цинк, ванадий (коэффициент водной миграции меняется от 0,5 до 5,0), которые переходят в водные растворы и вовлекаются в миграционные потоки. Менее подвижны титан, марганец, железо, свинец, алюминий, кадмий и др. В целом в раствор переходит от 0,1 до 20% от общего содержания элементов в твердом веществе. Растворимость элементов находится в соответствии с их миграционной способностью в слабощелочной окислительной среде [16].

Основные процессы превращения техногенного вещества. В ландшафтах техногенное вещество превращается в относительно устойчивые соединения. В данном случае характерны два главных процесса: 1) превращение окислов кальция в гидроокись, карбонат и гидрокарбонат в условиях повышенной концентрации углекислоты в приземном слое воздуха (до 0,26% объема воздуха в смоговой ситуации), 2) нейтрализация окислов серы и азота известью с образованием малотоксичных солей кальция. Эти процессы начинаются в атмосфере и заканчиваются в почве. Благодаря такому взаимодействию веществ происходит изменение в солевом составе растворов — с сульфатно-гидроксильного на сульфатно-гидрокарбонатный — и их реакции — с 10,0—11,5 рН в снеговой и дождевой водах на 7,0 — 8,2 в поверхностных и почвенных водах. Таким образом, образование малотоксичных соединений (карбоната кальция и гипса — в почвах, сульфата и гидрокарбоната кальция — в водных растворах) — важный этап в превращении техногенного вещества в ландшафтах. Познание процессов превращения вещества в техногенных условиях необходимо для оценки силы воздействия техногенных выбросов на природную среду.

КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРИРОДНУЮ СРЕДУ

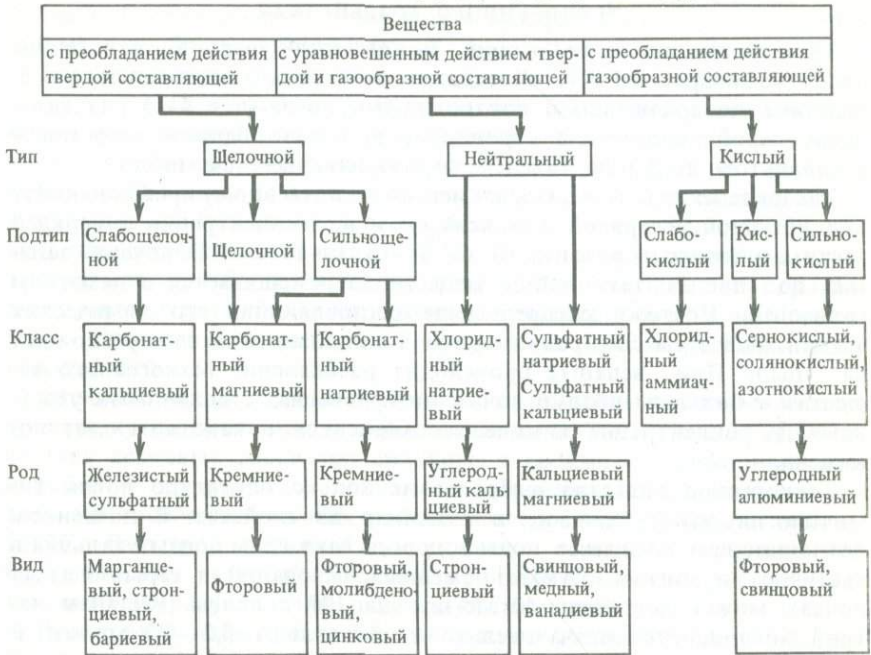
На основании проведенных нами исследований различных источников и анализа опубликованных данных по выбросам в атмосферу вещества промышленными предприятиями предлагается в первом приближении следующая классификация техногенного воздействия на природную среду (см. рисунок). Основными единицами классификации являются тип, подтип, класс, род и вид. Тип и подтип воздействия определяются реакцией среды. Выделяются три типа — кислый, щелочной, нейтральный и семь подтипов — сильнокислый, кислый, слабокислый, сильнощелочной, щелочной, слабощелочной, нейтральный. Каждому подтипу воздействия подчинены классы, которые определяются типоморфными как макро-, так и микроэлементами (или их соединениями), играющими главную роль при техногенном воздействии на ландшафты. Род выделяется по макроэлементам, имеющим подчиненное значение. Критерием выделения вида воздействия служат повышенные содержания микроэлементов.

Согласно данной классификации техногенное воздействие изучаемой ГРЭС относится к щелочному типу, слабощелочному подтипу, карбонатно-кальциевому классу; род определяется макроэлементами (S и Fe), а вид — микроэлементами (Sr и Mn).

ПОСТУПЛЕНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ЛАНДШАФТЫ И ЕГО РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

При эксплуатации Назаровской ГРЭС в атмосферу через трубы, высота которых 150, 150, 180 и 250 м, выбрасывается около 50 тыс. т/год твердого вещества (зола), 70 тыс. т/год двуокиси серы и 30 тыс. т/год окислов азота. В первые годы работы ГРЭС

Техногенное воздействие на природную среду через атмосферу



Классификация техногенного воздействия на природную среду

в ландшафты зоны максимального воздействия (до 5 км к СВ) поступало более 1000 т/км² в год золы, а в последнее время меньше — до 500. Техногенное вещество накапливается в локальной зоне (до 15 км к СВ) вследствие поступления его в количестве, превышающем самоочищающую способность ландшафтов.

Твердая часть вещества, выпадающая из факела, задерживается в основном в верхнем слое почвы и является долговременным источником подвижных соединений. Запасы твердого вещества в почвах отражают первичное его распределение и зависят главным образом от расстояния от источника, мощности потока вещества и времени выпадения аэрозолей на поверхность. В результате образуется вытянутый в северо-восточном направлении ареал техногенного рассеяния элементов общей площадью около 500 км², выделяемый по накоплению их в снеге, и ареал в пределах первого площадью около 200 км², выделяемый по накоплению элементов в почвах. При этом почвы вершин сопки наиболее обогащены техногенным веществом. Вторичное перераспределение вещества осуществляется в основном за счет его растворимых форм и выражено слабо вследствие снижения миграционной способности элементов в щелочной или окислительной среде на фоне промывного водного режима.

ТРАНСФОРМАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ЛАНДШАФТОВ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Трансформация почв и вод. За 20-летний период техногенное вещество выбросов ГРЭС обогатило почвы зоны максимального воздействия по сравнению с контрольными почвами в 4—5 раз кальцием, серой, железом и стронцием; в 2 раза барием, марганцем и кобальтом; в 1,5 раза никелем, медью, ванадием (см. табл.).

Распределение химических элементов по почвенному профилю имеет вид убывающей кривой с максимумом их концентрации в верхней части дернового горизонта (0—5; 0—10; 0—15 см). В почвах, занятых под пашни, техногенное вещество перемешивается в пахотном горизонте. Поэтому распределение составляющих его химических элементов в этом слое равномерное, а в подпахотном слое резко идет на убыль. При вспашке происходит разбавление техногенного вещества в большем объеме почвы по сравнению с целинными участками, и концентрация химических элементов в пахотном слое понижена.

Техногенное вещество выбросов не только обогатило почвы химическими элементами, но и изменило их свойства. В почвенном поглощающем комплексе ионы водорода замещены ионами кальция и частично — магния. Сумма обменных оснований в серых лесных почвах может достигать 40 мг-экв. на 100 г почвы. Калий и натрий поглощаются незначительно и составляют 0,2—0,3 мг-экв. В связи с тем что поглощающий комплекс насыщен кальцием, в почвах снижено содержание обменного железа и полностью отсутствует обменный марганец (экстрагент — смесь 1 н. уксуснокислого аммония с 0,2 н. хлористым барием). Почвы техногенной зоны несколько обогащены железом в карбонатной форме, в то время как марганец в этой форме не обнаруживается (экстрагент — 1н. HCl). 25—30% валового железа — аморфное и приурочено к верхнему техногенному слою. Содержание марганца в ацетат-аммонийной вытяжке ниже по сравнению с контрольными почвами. Таким образом, в условиях щелочного кальциевого воздействия подвижность железа и особенно марганца снижена и, следовательно, они не столь доступны растениям.

Распространенные в районе исследования серые лесные и дерново-подзолистые почвы, а также аллювиальные луговые, аллювиальные лугово-болотные, аллювиальные болотные превратились под воздействием выбросов ГРЭС в почвы особого рода — вторично поверхностно-карбонатные с содержанием карбоната кальция до 9—12%, сульфатной серы (экстрагент — 0,2н. HCl) — 0,6—0,8%, реакцией среды 8,0—8,2 рН_{HCl}.

Подфакельные щелочные дождевые воды, проходя по вертикальному профилю ландшафтов (сквозь крону деревьев, по стволам, через травяной покров, подстилку и дерновый горизонт почвы), становятся слабощелочными или нейтральными. Трансформированные таким образом воды в течение всего вегетационного сезона значительно обогащены гидрокарбонатом и сульфатом кальция. Они производят заметное влияние на грунтовые воды, изменяя их состав

с гидрокарбонатно-кальциевого на гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый. В этих водах концентрация сульфат-иона может достигать 300 мг/л, а общая минерализация — более 1000 мг/л.

Трансформация растительности. В связи с изменившимися за период работы ГРЭС ландшафтно-геохимическими условиями в зоне наибольшего воздействия (появлением новых свойств почвы — карбонатности, изменением реакции почвенных растворов с нейтральной и слабокислой на щелочную, обогащением их сульфатами и т.д.) произошла существенная перестройка всей биотической составляющей ландшафтов. В зависимости от отношения растений и микроорганизмов к избытку кальция и щелочной реакции почв проявилось угнетение, наиболее выраженное у кальцефобов, и даже выпадение последних из растительного покрова при возрастании роли кальцефилов.

Особенно существенные изменения произошли в *сосновых лесах* травяно-кустарничковых и заболоченных. В числе исчезнувших из состава сосновых лесов зон сильного и среднего воздействия кальцефобов — черника, довольно распространенный кустарничек в отдельных сосновых массивах района исследований до начала работы ГРЭС. Вместе с черникой из видового состава выпал еще ряд видов высших растений, эпифитные лишайники, виды грибов, образующие микоризу с сосной (лисичка желтая и др.).

Некоторые виды растений, напротив, увеличили свое обилие. К ним относятся кальцефилы, которые предпочитают обогащенные известью почвы. Это прежде всего виды семейства бобовых: чина весенняя, Гмелина; представители весенней и ранневесенней флоры семейства лютиковых: ветреницы алтайская, енисейская, отогнутая, прострел желтеющий; семейства орхидных: башмачок крупноцветковый, настоящий и пятнистый.

Относительно древесных пород можно отметить следующее. В хвое сосны снижено содержание хлорофилла, что соответствует значительному (в 5 раз) уменьшению концентрации в ней марганца, подвижность которого в почвах резко снизилась в щелочных условиях. Количество серы в хвое, напротив, увеличилось в 1,5—2 раза (0,2—0,4% сухого вещества). Выявлено, что основным источником поступления серы в сосну является твердое вещество выбросов (зола). Отмеченные изменения несколько ухудшили жизненное состояние сосны, но не отразились на ее линейном и радиальном приросте за 20-летний период воздействия ГРЭС.

В распространенных в районе исследований *березовых и осиново-березовых лесах* в видовом составе и структуре произошли сравнительно незначительные изменения. Наиболее выразительным эффектом воздействия техногенного вещества в этих лесах является исчезновение грибов, прежде всего груздей. Жизненное состояние березы и осины ухудшено. У березы нередко наблюдается преждевременное старение (потемнение ядра древесины и отложения в ней карбоната кальция), повышенная заболеваемость (израстания и др.). У осины отмечается разрастание ткани на ветках и стволах, обилие трещин на стволах, что также ведет к преждевременному

ее старению и частичному выпадению из древесостоя в зоне максимального воздействия.

Для *еловых пойменных лесов* в условиях максимального техногенного воздействия характерна большая по сравнению с контрольными заболееваемость ели, вызванная обилием вредных насекомых (хермесов). У ряда видов кустарников подлеска — кальцефобов (смородины черной и красной) отмечено снижение плодоношения, деформация плодов и ухудшение их вкусовых качеств.

На распространенных в зоне загрязнения *пойменных лугах* увеличилось (максимально в 2—3 раза) обилие и масса кальцефилов бобовых и злаков. Отмечена значительная негативная трансформация болот верхового типа, при которой в первые 5—10 лет работы ГРЭС почти полностью сменился видовой состав: из него выпали клюква и сфагновые мхи (крайние кальцефобы), возросло обилие мхов, выдерживающих подщелачивание почвенных растворов.

Итак, следует отметить, что 20-летнее техногенное воздействие в большей или меньшей степени сказалось на видовом составе растительности, жизненном состоянии растений и их химическом составе. Изменение химического состава трав в общих чертах имеет сходный характер с изменением химического состава древесных растений. Как у древесных, так и у травянистых растений отмечается уменьшение содержания марганца, бария и увеличение — магния, стронция, железа. В отличие от деревьев травы, прежде всего из семейства бобовых, осоковых, злаковых, более энергично, по сравнению с растениями на контрольном участке, поглощают кальций. В отношении поглощения стронция растениями (деревьями, кустарниками, травами) следует отметить, что оно сдерживается кальцием, который наряду со стронцием поступает в ландшафты с техногенным веществом. Поэтому стронций в растениях накапливается не в столь большом количестве (в золе 0,06—0,20% против 0,02—0,13% на контрольном участке).

Эффект воздействия на культурные растения. При выращивании сельхозкультур на чистой золе оказалось, что она обладает плохими водно-физическими свойствами (сплывает и цементируется), токсична для растений в связи с ее высокой щелочной реакцией (рН 12,5) и содержанием повышенного количества легкорастворимых солей (тип засоления гидрокарбонатно-сульфатный).

Смесь золы с почвой в отношении 1:1, так же как и чистая зола, цементируется, характеризуется сильной гидрофобностью, повышенной щелочной реакцией (рН 11,5), засоленностью. Зерновые и бобовые отличаются низкой всхожестью, у единичных угнетенных карликовых экземпляров отмечена стадия образования сильно редуцированных плодов. В данном случае налицо потеря урожайности, связанная с потерей естественного плодородия почвы.

Однако в отличие от опытов с постепенным поступлением техногенного вещества в ландшафты в случае с культурной растительностью оно трансформируется (гидратируется, растворяется и т.д.) и в значительной степени теряет свои токсические свойства.

Пшеница, овес, люцерна, картофель, поля которых попадают в зону слабого воздействия (при нагрузке в пределах 3 т/га золы в год), за 20-летний период работы ГРЭС не имеют признаков отрицательного воздействия. Напротив, жизненное состояние культур улучшено, а овес отличается повышенной урожайностью (до 20 ц/га).

В то же время для некоторых культур в зоне наибольшего воздействия ГРЭС отмечены признаки угнетения. К этим культурам относятся, например, огурцы (оптимальное их развитие определяется рН почвы 6—7). Листья огурцов поражены хлорозом, плоды деформированные и горькие, урожайность снижена. Эти негативные последствия существенно уменьшаются при внесении органических удобрений.

Для более точного определения степени влияния техногенного вещества на такие важные сельскохозяйственные культуры, как пшеница, картофель, люцерна, нами были проведены опыты. Указанные культуры выращивались при внесении разных доз твердого техногенного вещества (золы) на черноземах и серых лесных почвах.

Результаты опытов показали, что зола в определенных дозах улучшает рост, развитие и урожайность растений. Однако эти дозы не одинаковы для исследуемой темно-серой лесной почвы и чернозема слабовыщелоченного, а также для разных культур. Оказалось, что поступление в небольшом количестве золы техногенного происхождения, имеющей высококальциевый состав, благоприятно сказывается на урожае картофеля на черноземе — почве, и без того обогащенной кальцием и другими минеральными веществами. Благодаря опытам можно назвать максимально возможные дозы золы, благоприятно воздействующие на картофель: для темно-серой лесной почвы — 100 т/га, а для слабовыщелоченного чернозема — 50 т/га.

Установлено, что для пшеницы при благоприятных гидротермических условиях положительное влияние золы (увеличение урожайности в 1,5—2 раза, небольшое ускорение созревания) проявляется на темно-серой лесной почве при дозе 50 т/га (предел положительного эффекта — ППЭ). Признаки негативного влияния на пшеницу проявляются при дозе золы 75 т/га (ПДК). На слабовыщелоченном черноземе положительное влияние золы на развитие пшеницы не отмечено, однако без отрицательных последствий (снижение урожайности) пшеница выдерживает более высокие нагрузки (ПДК) — 100 т/га золы.

Следует отметить, что химический состав пшеницы практически не меняется при внесении в почву золы в пределах ППЭ. Превышение ПДК золы для пшеницы на серой лесной почве вызывает увеличение содержания в 1,5—2 раза таких элементов, как кальций (6,3—9,0% на золу соответственно в зерне и корне), стронций (0,028—0,68), барий (0,024—0,090), железо (0,4—2,7), марганец (0,220—0,120), свинец (0,0017—0,0027), и снижение — кремния (0,6—22,4). Важной особенностью изменения химического состава пшеницы явля-

ется наименьшее накопление элементов в зерне, наибольшее — в корнях. В последних концентрируется в большей степени железо, кремний, алюминий, титан, ванадий, кобальт, свинец, хром, а в зерне — медь, магний, марганец. Такие элементы, как кальций, никель, стронций, распределяются равномерно по всем органам растений.

ПРОГНОЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЛАНДШАФТОВ ТЕРРИТОРИИ ПЕРВООЧЕРЕДНОГО ОСВОЕНИЯ КАТЭКа

Происшедшие изменения в ландшафтах зоны техногенного воздействия Назаровской ГРЭС (аналога строящихся ТЭС), отраженные на картографической модели "доза—эффект", экспериментальные данные опытов, в том числе опытов по выявлению самоочищающей способности почв, а также оценка современного состояния природных условий на всей территории западного участка КАТЭКа позволили разработать краткосрочный и долговременный прогнозы трансформации ландшафтов этой территории. Прогноз составлен для трех ТЭС на разные варианты КПД золоочистки выбросов — 98% и 90%. При эксплуатации ТЭС с КПД очистки 98% (близком к оптимальному) в течение довольно длительного периода работы ТЭС (более 50 лет) будут происходить сравнительно незначительные изменения в ландшафтах. Более существенные изменения реальны в случае снижения КПД очистки до 90%.

В целом анализ особенностей возможной трансформации естественных и культурных ландшафтов всей территории западного участка КАТЭКа показывает, что в условиях наибольшего суммарного воздействия ТЭС окажутся значительные пространства, занятые сельхозкультурами. Наиболее устойчивыми в локальных зонах будут агроценозы (особенно с посевами зерновых — пшеницы, овса, ячменя) на выщелоченных черноземах выровненных поверхностей Назаровской котловины. Среднее положение по устойчивости занимают долинныя луга и березовые леса. Менее устойчивыми окажутся сосновые боры с коренным травяно-кустарничковым покровом (боры-черничники), крайне неустойчивыми — сфагновые болота, растительность которых представлена кальцефобами (растениями кислой среды).

С течением времени — через 20—30 лет в зоне наибольшего воздействия по мере накопления вещества в пахотном слое (20 см), в частности карбоната кальция, для сельхозкультур будет достигнут ППЭ. Так, для пшеницы на серых лесных почвах он составляет 4% карбоната кальция и соответствует накоплению 50 т/га золы, для чернозема — 6% (75 т/га золы); соответственно ППЭ твердого вещества (золы) — 6 и 10%. При превышении указанных концентраций начинают проявляться признаки ухудшения свойств почв (подщелачивание, увеличение гидрофобности) и ее структуры (пылеватость), снижение урожайности культур до фоновой величины. По проведенным опытам превышение ПДК карбоната кальция на серых лесных почвах, равное 6%, на черноземах — 8% (соответственно ПДК твердого вещества 10 и 16%), в дальнейшем ведет к негативным последствиям: снижению урожайности пшеницы ниже фоновой величины.

Следует строго дозировать поступление твердого вещества в

ландшафты. В ландшафтах с промывным типом водного режима (лесные, луговые) почти полное самоочищение в течение длительного периода возможно при выпадении вещества в количестве до 100—150 т/км²год, а в ландшафтах с периодически промывным и непромывным типами водного режима (степные, сухостепные) — до 25—100 т/км²год. При выпадении 300 т/км² в год твердого вещества можно получить несколько повышенные урожаи сельхозкультур в течение более 20 лет на серых лесных почвах (запас в пределах 30 т/га), в то время как на распространенных на территории выщелоченных черноземах урожай практически не повысится. При такой техногенной нагрузке в лесах уже будут иметь место первые проявления негативного воздействия на отдельные виды растений. Выпадение 500—1000 и более т/км² в год твердого вещества значительно изменит ландшафтно-геохимические условия и вызовет перестройку в компонентах ландшафтов уже в первые 10—20 лет работы ТЭС.

Относительно регионального уровня следует отметить, что здесь основное воздействие будет оказывать газовая составляющая выбросов, поскольку за пределами зон оседания твердых частиц газовых выбросов ТЭС практически нет кальция, нейтрализующего окислы серы и азота. Поэтому на хвойных лесах горного обрамления котловины (предгорья Восточного Саяна и прежде всего Кузнецкого Алатау в связи с особенностями переноса техногенного вещества в летний период) воздействие низких концентраций газов скажется через 50—100 лет.

В целом для охраны ландшафтов, особенно лесных, необходимо рассредоточить ТЭС на территории с таким расчетом, чтобы не перекрывались ареалы их локального действия, границы которых определяются самоочищающей способностью ландшафтов. Отдельные ТЭС, не соответствующие этим условиям, строить нежелательно. Необходимо также усиление процесса десульфации для связывания сернистого газа с кальцием в процессе сжигания угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамовский Б.П., Болтнева Л.И., Гончаров Е.В., Назаров И.М., Патракеев С.И., Тюльтева Л.В. Поведение соединений серы в факеле электростанции // Современное состояние и прогнозируемые изменения в окружающей среде под влиянием КАТЭКа. М.: Гидрометеоиздат, 1984. С. 77—85.
2. Гармаш Г.А. Распределение тяжелых металлов в почвах в зоне воздействия металлургических предприятий // Почвоведение, 1985. № 2. С. 27—32.
3. Давыдова Н.Д. Изучение воздействия Назаровской ГРЭС на геосистемы // Природные и экономические факторы формирования КАТЭКа. Иркутск, 1980. С. 27—35.
4. Давыдова Н.Д. Влияние выбросов ГРЭС на почвы и ландшафтно-геохимические процессы // Природа и хозяйство района первоочередного формирования КАТЭКа. Новосибирск: Наука, 1983. С. 195—208.
5. Давыдова Н.Д., Волкова В.Г. Изменение свойств почвы и растительности под влиянием выбросов Назаровской ГРЭС // Экспериментальные основы географического прогнозирования воздействия КАТЭКа на окружающую среду. Иркутск, 1984. С. 16—34.
6. Жичко Л.А. Ресурсы ископаемых углей КАТЭКа // Географические условия создания Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса (КАТЭКа). Иркутск, 1979. С. 15—19.

7. Загрязнение природной среды кальцийсодержащей пылью. Рига: Зинатне, 1985. 215 с.
8. Нечаев Ю.А. Влияние местного загрязнения воздуха на патологическое состояние рекреационных сосняков Приэльбрусья // Экология и защита леса. Патология леса и охрана природы. Л.: Ленингр. лесотехн. акад., 1983. С. 18—20.
9. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высш. шк., 1975. 341 с.
10. Учайтов Б.П., Мартин Ю.Л., Нильсон Э.М., Мартин Л.Н., Гелетюк Н.И. Геохимическое изучение снежного покрова в некоторых ландшафтах Эстонии для целей биоиндикации состояния окружающей среды // Влияние промышленных предприятий на окружающую среду. Пушкино, 1984. С. 198—199.
11. Arovaara H., Hari P., Kuusela K. Possible effect of changes in atmospheric composition and acid rain on tree growth // Commun. Inst. Forest. fenn. 1984. N 122. P. 16—18.
12. Bouvarel P. Le dépérissement des forêts francaises attribué aux dépôts acides // Pollut. atmos. 1984. 26, N 103. P. 156—158.
13. Kaub R. Waldsterben im Hochgebirge // Natur und Umwelt. 1984. 64, N 4. P. 6—7.
14. Lux H. Beitrag zur Kenntnis des Einflusses der Industrie-Exhalationen auf die Bodenvegetation in Kiefernforsten (Dübener Heide) // Arch. Forstwesen. 1964. 13. P. 1215—1223.
15. Mellanby K. Acid precipitation and the Black forest // Nature. 1983. 304. N. 5926. P. 486—492.
16. Stienen H., Rademacher P. Abiotische und biologische Aspekte des Waldsterbens // Natur und Mus. 1983. 113, N 6. P. 157—166.

УДК 550.4

В.А. Бычинский, А.Н. Сутурин

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТОКСИЧНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

Значение данных по геохимической эволюции Земли для естественных наук трудно переоценить. Нет факторов, которые могли бы быть сопоставимы с геохимией среды для процессов возникновения и развития биосферы. Единство процессов жизни и среды — важнейшее условие, определяющее развитие, строение и функции биосферы [6]. Благодаря деятельности живого вещества поддерживается постоянство атмосферы, гидросферы, направленность процессов выветривания, минерализации [1]. Оценив разумные пределы техногенной нагрузки, безвредные для биосферы, можно избежать нарушения сложившегося равновесия.

Функционирование техносферы — антропогенного образования, сформированного и существующего на основе хозяйственной деятельности людей, — чаще всего идет вразрез с общими законами биосферы. Определение опасности различных аспектов антропогенной деятельности на макроуровне оказывается слишком сложной задачей, поэтому все чаще исследователи обращаются к проблеме "химические элементы и окружающая среда".

Еще во второй половине XIX в. предпринимались попытки выявить влияние металлов, солей, извести на развитие живых организмов [7]. Научный интерес в наше время сменился насущной необходимостью, так как антропогенное влияние на изменение геохими-

ческой среды все в большей степени воздействует на здоровье и жизнь людей.

Для понимания значения элементов в эволюции необходимо установить, в силу каких причин происходит отбор элементов в живых организмах на всех стадиях развития биосферы, а также токсичность или биофильность элементов. Ответ на поставленные вопросы поможет прогнозировать поведение всего спектра элементов на различных биосферных уровнях.

Благодаря экологическим работам В.И. Вернадского, В.В. Ковальского, Э. Кэннона, П. Митчела и др., стало ясно, что геохимическая среда является важнейшим экологическим фактором [12].

Сегодня химический состав среды в сфере антропогенного влияния определяется техногенным потоком, который, как и предсказывал В.И. Вернадский, не только становится равным природным процессам по мощности, но и значительно превышает их по интенсивности. Наибольшие опасения из продуктов техногенеза вызывают металлы и элементы, нехарактерные для биогеохимических процессов.

Повышенный интерес к биофильным элементам объясняется их значением для живой материи. Так, минеральные элементы составляют лишь 5,8% веса тела человека, из них на долю металлов приходится 3%, а микро- и ультрамикроразмеры составляют 0,13%.

Несмотря на столь малые концентрации, металлы определяют направление и скорость многих метаболических процессов в организме. Содержание меди, участвующей во всех окислительно-восстановительных процессах клетки, определяется $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$ % [6].

Оценить значение химических элементов можно, лишь обратившись к данным по эволюции химического состава биосферы.

Первые попытки выявить закономерности химического состава живой матери сделаны В.И. Вернадским и А.П. Виноградовым. По мнению В.И. Вернадского, организмы могут содержать широкий спектр элементов, зависящий от геохимического состава верхних оболочек Земли. Другим важнейшим положением взглядов В.И. Вернадского является мысль о том, что эволюция химического состава биосферы происходит в результате изменения видового состава. Основными показателями этого процесса служат биомасса вида, его химический состав, геохимическая энергия [2].

Наибольший вклад в разработку идеи геохимических факторов эволюции внес А.П. Виноградов. В его работах сформулированы три основных положения: 1) наличие всех элементов в живом веществе, 2) эмпирически установленное уменьшение содержания элементов в живой материи с увеличением атомного номера, 3) биологическая роль элемента есть периодическая функция атомного номера [4]. Количественное выражение этих тезисов позволит приступить к построению периодической системы биологических свойств элементов [3].

Действие геохимических факторов всегда опосредовано спецификой организма, выработанной в результате филогенеза, т.е. приобретением совокупности барьерных и регуляторных систем. Примером

может служить стабильность химического состава млекопитающих. А.П. Виноградов первым отметил увеличение стабильности химического состава организмов в процессе эволюции более высоко организованных существ. Вероятно, это связано с развитием высокоспециализированных систем со строгим биохимическим составом. Способность регулировать свой состав в условиях значительных колебаний содержания отдельных элементов ограничена. Превышение предельных концентраций приводит либо к значительной фенотипической изменчивости видов, либо к смене состава сообществ. Так, в районах с активной вулканической деятельностью встречаются растения, изменившие свой фенотип столь значительно, что отдельные исследователи относят их к другим видам [11].

Занимаясь вопросами макроэволюции (изменениями усредненного состава биосферы), А.П. Виноградов неоднократно обращался к эволюционным изменениям внутри популяций, приуроченных к конкретным биогеохимическим условиям. В 1938 г. им сформулированы понятия о биогеохимических провинциях, получившие дальнейшее развитие в работах В.В. Ковальского. Изучая биогеохимические провинции, особенности биогенных и биохимических циклов, морфологические, физиологические отличия организмов разных ареалов, В.В. Ковальский исходил из того, что геохимические факторы действуют на всех биосферных уровнях, начиная с молекулярного [6]. Действие геохимических факторов среды, начавшись с изменения ферментативной активности (эндемических заболеваний), может привести к качественному изменению биогеохимических циклов.

В.В. Ковальский доказал, что способность организмов сохранять сбалансированность физиологических процессов зависит от "запаса прочности" — регулирующих механизмов, закрепленных генетически. Внутри популяций всегда существует фенотипическая и генотипическая разнородность по устойчивости к изменению геохимических условий. Благодаря наличию такой разнородности в биоценозах происходят эволюционные преобразования, и чем значительнее геохимические изменения, тем сильнее преобразования [6]. Положения, разработанные В.В. Ковальским, служат теоретической основой для дальнейших исследований в области геохимической экологии. Особое значение при оценке возможных последствий антропогенного воздействия приобретает теория биогеохимических провинций, имеющих свой специфичный цикл элементов, изменение которого приведет к необратимым нарушениям.

Вопрос о причинах периодичности биологических свойств, а следовательно, значении элементов в биосфере можно решить, восстановив геохимическую картину жизни, поскольку влияние химических элементов на эволюцию самым сильным было в период зарождения жизни.

Согласно общепринятой теории зарождения жизни, состав протобионтов соответствовал составу первичной среды обитания. Естественно, что на этом этапе развития жизни рассматривать элементы как токсичные и биофильные неправомерно. Не вызывает сомнения участие химических элементов и минералов в формировании органи-

ческих структур живого вещества [8, 9]. Выполняя роль катализаторов и матриц в синтезе пептидов, нуклеотидов и т.д., химические соединения создают структурную предрасположенность органики к отдельным атомам. Необходима классификация биофильных элементов как по функциям, так и по эволюции распространенности в биосфере.

Интересная попытка сделана в этом направлении Б.Б. Полыновым, который предложил разделить элементы, встречающиеся в организме, на две группы: органогены и примеси; органогены, в свою очередь, делятся на абсолютные (Н, С, О, N, Mg, К, Р, S), без которых невозможно существование живой материи, и специфичные (Cu, Na, Ca, Fe, Cl, F, Mg, Sn, Zn), необходимые для отдельных групп организмов [10]. Специфичные органогены, по представлениям Б.Б. Полынова, не играли существенной роли на начальных этапах эволюции. Организмы, находившиеся в специфичных условиях, постоянно поглощали эти элементы, постепенно приспосабливая к этому биохимические процессы.

Несмотря на то что круг элементов Б.Б. Полыновым значительно сужен, такой подход представляет определенный интерес. Изучение качественных отличий различных групп организмов позволяет увидеть, как с возникновением новых систем (кровеносной, нервной и т.д.) элементы начинают проявлять себя в новом качестве. Выявление этих закономерностей позволит прогнозировать последствия попадания в организм элементов, ранее не встречавшихся в силу своего геохимического характера, а лишь в результате антропогенной деятельности значительно увеличивших кларк в биосфере.

Одним из наиболее удобных способов поиска таких закономерностей служит построение математических моделей. С их помощью можно выявлять общие направления, движущие силы процессов. Интересные результаты получил А.А. Кист. Им предложена феноменологическая модель описания распространенности химических элементов в различных системах. Выявлены некоторые закономерности, например, сделан вывод о постепенном выравнивании концентрации переходных элементов в процессе эволюции (возможно, это объясняется их включением в биохимические процессы). Пределы колебаний зависят от среднего содержания элемента, т.е. толерантность организма тем выше, чем выше в нем естественное содержание элемента и чем ниже стоит данный организм на эволюционной лестнице. Общие закономерности изменения химического состава живых организмов, синергизма и антагонизма элементов могут быть использованы при поиске полезных ископаемых, в медицине, в классификации элементов по их биологической роли [5].

Попытки выразить биологическую значимость элемента через электронную структуру, физико-химические свойства делались неоднократно. В наиболее удачной на основе таблицы Менделеева сопоставлены атомный вес и число с физико-химическими параметрами, их ролью в биологических процессах [14].

Основная цель подобных работ — выбрать ряд параметров, определяющих поведение элемента в биологических системах. При выяв-

лении таких величин следует учитывать качественные особенности организмов, стоящих на различных ступенях эволюции. Очевидно, что одни и те же элементы проявят разные свойства, поскольку будут окружены специфическими лигандами, поэтому не представляется возможным выбор параметров, удовлетворяющих всем элементам и биосферным уровням.

Структурное соответствие элемента и лиганда играет решающую роль для процессов *in vivo*. Стерическое, электростатическое сходство позволяет элементам замещать друг друга в отдельных биохимических процессах. Включившийся элемент может стабилизировать, усилить, замедлить или заблокировать процесс. Поэтому, кроме физико-химических свойств и электронной структуры, необходимо учитывать лиганды, взаимодействующие с элементами.

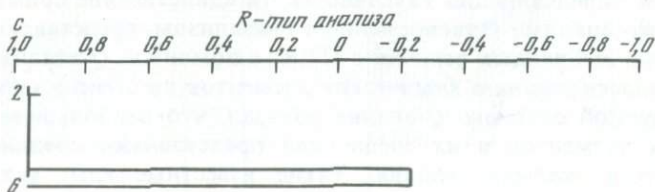
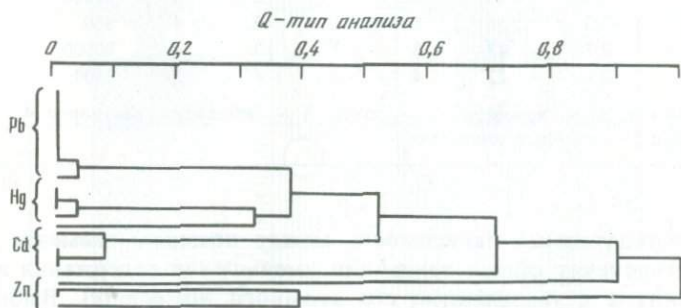
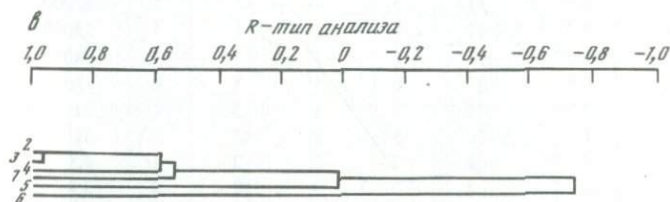
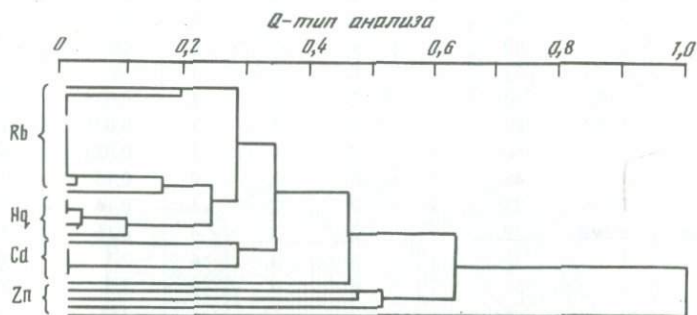
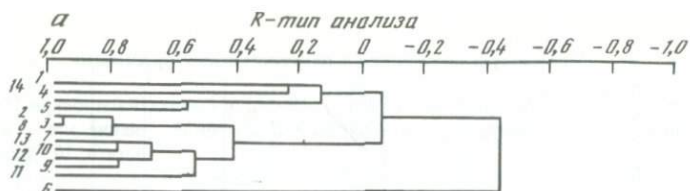
Концепция жестких кислот и мягких оснований (ЖКМО) систематизирует в удобной форме представления о последствиях взаимодействия металл—лиганд. Согласно основному принципу ЖКМО, прочные связи образуют только жесткие кислоты с жесткими основаниями, мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Теория ЖКМО объясняет не только распространение элементов в земной коре (так, Al^{3+} и Mg^{2+} встречаются связанные с жесткими анионами O^{2-} и CO_3^{2-}), но и координацию металлов и лигандов в биологических системах. Теперь вполне объяснимо, почему при введении очень жестких (или мягких) лигандов происходит настолько эффективная стабилизация одного из валентных состояний металла, что ион последнего теряет способность к окислительно-восстановительным превращениям инактивации зависящего от него фермента. Примерами ядов мягких кислот служат Cd^{2+} , CN_3 , Hg^+ , мягких оснований — CO_3^{2-} , CN^- , S^{2-} [13].

Геохимические факторы эволюции биосферы играют важнейшую роль в экологических исследованиях. Уровень загрязнения среды отходами промышленного производства, в первую очередь металлами, растет. Возможно, в результате эволюции биосфера адаптируется к новым элементам; возможно, последние станут необходимыми; но есть и другая альтернатива — появление в значительных количествах элементов, к которым живая материя не в состоянии приспособиться. Необходимо разработать дифференцированный подход к оценке биологических свойств элементов для различных биосферных уровней.

Целью работы служило выявление коэффициентов независимых параметров, определяющих предельно допустимые концентрации (ПДК) токсичных веществ, позволяющих предсказывать степень опасности химических элементов для живых организмов.

Предварительно на ЭВМ проведен кластерный анализ практически всех факторов, влияющих на ПДК: среднее содержание элемента в органах дыхания, нервной системе, коже и т.д. (см. рисунок, *a*). Но удовлетворительную корреляцию с величиной ПДК имели только номер элемента, номер ряда, номер группы (т.е. местоположение в таблице Менделеева), тип соединения, валентность, кларк литосферы и среднее содержание в организме (см. рисунок, *b*, *c*, *R*-анализ).

R-анализ (*b*) позволяет оценить взаимосвязь анализируемых факто-



Кластерный анализ факторов, влияющих на ПДК (а—с)

1 — градация; 2 — N элемента; 3 — N ряда; 4 — N группы; 5 — валентность; 6 — ПДК; содержание: 7 — в сердечно-сосудистой системе, 8 — в органах дыхания, 9 — в нервной системе, 10 — в желудочно-кишечном тракте, 11 — в крови, 12 — в почках, 13 — в коже и слизистых, 14 — среднее в литосфере

Параметры для решения регрессионного уравнения

Формула соединения	ln ПДК	№ элемента	№ ряда	№ группы	Валентность	Градиция*	Распространение элемента, 10 ⁻⁴ %	Содержание в организме, 10 ⁻⁴ %
PbO	-2	82	9	4	2	4	16	2
PbO ₂	-2	82	9	4	4	4	16	2
PbCl ₂	-2	82	9	4	2	4	16	2
PbHAsO ₄	-1,301	82	9	4	2	4	16	2
HgS	-1,301	80	9	2	2	4	0,033	0,046
Hg ₂ Cl ₂	-1,301	80	9	2	1	4	0,033	0,046
Hg	-2	80	9	2	0	1	0,033	0,046
CdO	-1	48	7	2	2	4	0,16	0,5
CdI	-0,699	48	7	2	2	4	0,16	0,5
Cd(NO ₃)	-0,699	48	7	2	2	4	0,16	0,5
SnO	1	50	7	4	2	4	2,7	0,15
SnO ₂	1	50	7	4	4	4	2,7	0,15
F ₂ O	-1	9	2	7	1	1	720	320
NaF	-0,3	11	3	1	1	5	22000	4000
NaCO ₃	0,3	11	3	1	1	4	22000	4000
RbCl	-0,52	37	6	1	1	4	180	17
RbCO ₃	-0,52	37	6	1	1	4	180	17
CuO	-1	29	5	1	2	4	22	2,4
ZnCl ₂	0	30	5	2	2	2	51	160
BeF	-3	4	2	2	2	4	2,5	0,002
BeO	-3	4	2	2	2	4	2,5	0,002
CaO	0,301	20	4	2	2	4	27000	42400
BaCO ₃	-0,3	56	8	2	2	4	680	0,75
AlN	0,78	13	3	3	3	4	80000	50
TiCl ₄	0	22	4	4	4	3	3300	0,2

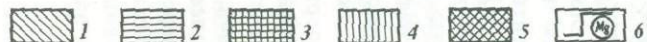
* 1 — газ, дым, аэрозоль; 2 — пыль; 3 — жидкости, растворы; 4 — порошки, кристаллы; 5 — твердые вещества.

ров. Отрицательная зависимость между номером элемента и ПДК не противоречит общей тенденции уменьшения содержания элемента в организме с увеличением его атомного номера (*c*). Выбор параметров, определяющих токсичность, не единственное применение кластерного анализа. Одновременно с *R*-анализом, представляющим корреляцию выбранных величин с ПДК, с помощью *Q*-анализа мы получаем классификацию химических элементов по степени опасности для исследуемой системы. *Q*-анализ показал, что наибольшую опасность из 186 элементов и их соединений представляют соединения свинца, ртути, кадмия, таллия. Такие известные яды, как цианиды, значительно уступают им по токсичности.

С помощью *Q*-анализа провели классификацию тех же соединений по двум параметрам: номер элемента и ПДК. Сравнив результаты, мы получаем практически идеальную сходимость, что гово-

Относительная токсичность элементов

Периоды	Ряды	Группы элементов									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	1	H									
II	2	Li	Be	B	C	N	O	F			
III	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
IV	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	5	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br		
V	6	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
	7	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
VI	8	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
	9	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			
VII	10	Fr	Ra	Ac	Ku						



рит не только о применимости Q -анализа к решению подобных задач, но и о правильности выбора параметров, определяющих токсичность. Конечной задачей исследования являлся расчет корреляционных уравнений токсичности.

По многим элементам таблицы Менделеева не существует обоснованных ПДК для человека. Определение токсичности очень трудоемкий процесс, эксперименты проводятся, как правило, на животных. Наиболее объективные значения ПДК получены благодаря изучению влияния токсичных соединений в производствах, опасных для человека.

При решении корреляционных уравнений токсичности мы не ставили себе задачу уточнить старые данные и дать конкретные цифры для новых. Пришлось бы значительно усложнить решение, введя множество дополнительных факторов (путь попадания в организм, коэффициент биологического поглощения и т.д.).

Для выбора стратегии охраны природных систем необходимы хотя бы ориентировочные данные по ожидаемой токсичности элементов, поскольку комплексное воздействие геохимически родственных токсикантов может оказаться повышенным по степени опасности. С другой стороны, кластерный анализ позволяет учитывать специфику системы.

Решив корреляционное уравнение зависимости ПДК от группы параметров, выбранных с помощью R -анализа (табл. 1), получили следующие эмпирические коэффициенты регрессии:

$$\text{ПДК} = -2,0773 + (0,1149 \times \text{тип соединения}) + (-0,0825 \times N \text{ элемента}) + (0,6263 \times N \text{ ряда}) + (0,0865 \times N \text{ группы}) + (0,1536 \times \text{валентность}) + (0,0276 \times \text{степень дисперсности}) + (0,0000004 \times K \text{ литосферы}) + (0,000003 \times K \text{ человека})$$

Как показали расчеты, кларк литосферы и среднее содержание элементов в животных не оказывают решающего влияния на величину ПДК. Полученные результаты приведены в табл. 2 (1,2 — токсичные, 3 — слаботоксичные и 4,5 — биофильные элементы с ПДК соответственно менее 0,01 мг/л; 0,1—0,01; 0,3—0,10; 0,3—1,0 и более 1 мг/л; 6 — граница классов).

Несмотря на то что для ряда элементов обнаружены значительные отклонения в величине ПДК, в целом получены сравнимые с экспериментальными данными результаты, позволяющие использовать найденные значения при оценке опасности введения металлов в экосистему. Избежать значительных отклонений в расчетных величинах можно путем предварительного подбора круга элементов, наиболее сходных по геохимическим свойствам. Такой подход наиболее перспективен при оценке их опасности для конкретных биогеохимических регионов. И напротив, изучая общие закономерности действия элементов на окружающую среду, необходимо оперировать всеми элементами, присутствующими в биосфере.

Выводы

Биофильность элементов, так же как верхние и нижние пределы содержания элементов в организме, определяется геохимической историей элементов в процессе эволюции верхних оболочек Земли и биосферы.

Токсичность элементов, по данным кластерного анализа, зависит от номера элемента, номера группы, номера ряда (от строения электронных оболочек), степени дисперсности (газ, раствор, пыль и т.д.), содержания в организме и кларка литосферы.

Выявлена принципиальная возможность получения оценок токсичности всех элементов таблицы Менделеева на основе корреляционных уравнений токсичность—свойства элемента.

Получены первые значения, позволяющие выделить среди элементов группы, представляющие непосредственную опасность при поступлении в биосферу, и особенно в трофические цепи человека.

Перспективность и корректность подобного подхода зависит от объективности величин ПДК для базовых элементов.

Применение предложенного метода позволит должным образом учитывать степень опасности элементов для любой системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вадковская И.К., Лукашев К.И.* Геохимические основы охраны биосферы. Минск: Наука и техника, 1977. 275 с.
2. *Вернадский В.И.* Проблемы биохимии. М.: Наука, 1980. 320 с.
3. *Войнар А.О.* Биологическая роль элементов в организме животных и человека. М.: Сов. наука, 1953. 544 с.
4. *Глазовская М.А.* Ландшафтно-геохимические системы и их устойчивость к техногенезу // Биогеохимические циклы в биосфере. М.: Наука, 1976. С. 99—118.
5. *Кист А.А.* Биологическая роль химических элементов и периодический закон. Ташкент: ФАН, 1973. 65 с.
6. *Ковальский В.В.* Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 220 с.
7. *Колчинский Э.И.* Геохимические факторы эволюции биосферы // Экология и эволюционная теория. Л.: Наука, 1984. С. 166—183.
8. *Лапидес И.Л.* К проблеме генетического кода — минералогия и абиогенез // Генетическая информация в минералах. Сыктывкар: Ин-т геологии КФ АН СССР, 1980. С. 230—232.
9. *Лапидес И.Л.* Реальная структура минералов, возможная матрица в абиогенезе // Новые идеи в генетической минералогии. Сыктывкар: Ин-т геологии КФ АН СССР, 1982. С. 54—65.
10. *Полынов Б.Б.* О геологической роли организмов // Вопр. геогр. 1953. Вып. 33. С. 504—607.
11. *Соколов И.А.* Вулканизм и почвообразование. М.: Наука, 1973. 222 с.
12. *Узбб Дж.* Прикладная геохимия и общество // Проблемы геохимии. М.: Мир, 1965, С. 578—588.
13. *Уильямс Д.* Металлы жизни. М.: Мир, 1975. 239 с.
14. *Show B.* Studies in biogeochemistry // Cosmohim et Geohim. Acta. 1960. N 3. P. 19—28.

В.А. Бычинский

ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ АНТРОПОГЕННОГО ПОЧВООБРАЗОВАНИЯ

Перевод производства продуктов питания на промышленную основу требует интенсификации процессов, управляющих доступностью элементов, необходимых для растений. Почвы должны служить стабильным источником элементов питания [6].

Долгосрочное прогнозирование состояния почв и процессов антропогенного почвообразования невозможно без построения имитационной модели мегасистемы "Почва".

Попытка выделить ряд опорных параметров а priori некорректна в рассмотрении даже самых общих черт развития почв. Начинать исследование целесообразно с построения концептуальной модели, выражающей основные взаимосвязи системы [8]. Работа над подобной моделью приводит не только к выявлению реперных связей, но и представляет основу для имитационной физико-химической схемы мегасистемы "Почва".

Такой подход позволяет оценить принципиальную возможность создания высокоэффективных почвенных субстратов и разработать методы управления поведением элементов в почвах.

Решение этой задачи на биосферном уровне стало возможным лишь в последние десятилетия, по мере того как человечество становится ведущим фактором геохимической эволюции [2].

Обязательным условием обоснования той или иной системы увеличения продуктивности почв служит комплексный подход, всесторонне учитывающий динамику биогеохимического круговорота элементов и баланс масс. Недооценка этого положения при осуществлении крупных проектов приводила к самым губительным последствиям, неслучайно разрушение древнейшим цивилизациям (Индийский субконтинент, Север Африки, междуречье Тигра и Евфрата) [4]. Очевидно, что интенсивное земледелие возможно лишь при возобновлении плодородия, отражающем основные черты естественного процесса формирования высокопродуктивных почв, подобных лессовым.

Природное почвообразование представляет собой часть литогенеза, неразрывно связанную с выветриванием горных пород. Следовательно, возобновление плодородия почв требует не только определенного баланса содержания фосфора, азота, калия, органики, но и определенного состава глинистой фракции.

Отмеченная зависимость хорошо прослеживается на примере земледелия Египта, сохраняющего свои земли плодородными на протяжении многих веков. Принципиальной особенностью почв долины р. Нил и лессовых почв Китая является привнос продуктов выветривания в виде органоминеральных комплексов с высокой реакцион-

ной способностью, во многом определяющей стабильность плодородия почв. Аморфизированные и диспергированные минеральные составляющие лесса, ила, а также вулканического пепла, внесенные в почву, возвращают ее к начальной стадии выветривания, выравнивая рН почвенных растворов и обогащая их легкорастворимыми элементами.

Почва, как любая другая мегасистема, стремится к оптимально упорядоченной внутренней структуре, наиболее экономичному пути установления динамического равновесия, хотя такое равновесие признавать действительным можно только в определенных рамках. Побуждающей причиной самоорганизации подобных систем служит принцип минимизации свободной энергии, что приводит к образованию лабильных пространственных связей. Функцию матрицы, пространственно организовывающей органоминеральный коллоид, выполняет минеральная часть почвы. Деградация минералов в результате процессов выветривания приводит не только к изменению химического состава, рН почвы, но и к уменьшению объемной емкости, агрегированности и способности фиксировать органическое вещество. В естественных условиях процесс деструкции минеральной части почв развивается очень медленно и в определенных условиях может не влиять на эволюцию почвы [3].

Интенсивное земледелие стимулирует потоки вещества и энергии, ускоряя процессы деструкции органоминерального коллоида, что приводит к непроизводительному выносу питательных элементов и потере органики. Одновременно меняется и соотношение минералов в сторону каолинита, обладающего наименьшей способностью к обменным реакциям [3]. Структурные и количественные изменения, происходящие в почве, не успевают восстанавливаться естественным путем. Дополнительное внесение органики и минеральных удобрений не стабилизирует систему полностью, поскольку не затрагивает минеральный состав. Несмотря на преобладающее значение органического вещества для ряда характеристик почв, особенности структуры минералов не могут не влиять на устойчивость органоминеральной системы в целом.

Таким образом, стабильность и плодородие почв зависят не только от состава и диспергированности органического вещества, но и от минералогии почв.

Изложенные факты позволяют сделать вывод о том, что при интенсивном земледелии плодородие почв восстанавливается наиболее эффективно при внесении специфических веществ, способных служить матрицей для формирования почвы как биокосного тела. К таким веществам относятся горные породы — отходы обогатительных фабрик и минеральная часть бурых углей, которая в процессе сжигания трансформируется до состояния наиболее пригодного для почвообразующих процессов. Близкими свойствами обладают вулканические почвы, так как их минеральный состав сходен с составом буругольных зол [1, 5, 7]. Естественный процесс возобновления плодородия показывает, что наиболее оптимальным является внесение уже сформированных минеральных соединений, как это происходит

в лессовых почвах. Добиться такого эффекта можно предварительным компостированием зол бурых углей с органическими компонентами (лигнином, торфом, отходами животноводческих комплексов).

Для того чтобы управлять процессом искусственного улучшения плодородия почв или по крайней мере контролировать его, необходимо определить ряд величин, способных стать маркерами различных стадий процесса. Определиться в большой группе таких факторов можно с помощью кластерного анализа, установив корреляцию этих параметров с основными диагностическими показателями плодородия почв.

Ряд общих требований к веществам, составляющим искусственные почвообразующие субстраты, можно определить уже сейчас: 1) питательные элементы должны находиться в потенциально доступной форме и их распределение должно быть достаточно равномерным; 2) содержание токсичных элементов не должно превышать фоновый уровень конкретных почв; 3) исходные вещества должны обладать достаточно развитой структурой, позволяющей как дальнейшую деструкцию, так и ресинтез или перекристаллизацию; 4) значения рН, агрегированности поглотительно-обменной емкости исходных веществ не должны значительно уступать соответствующими величинам для почв.

Непосредственной задачей исследования служит разработка принципов создания композиционных саморегулирующихся почв на основе зол бурых углей. Определив граничные условия, в которых будет развиваться композиционная почва, выбрав ряд характеристик, являющихся реперными для данного типа процесса, можно приступить к созданию имитационной модели мегасистемы "Почва". Из концептуальной схемы следует, что стационарное равновесие в почвах определяется взаимодействием трех газовых фаз: атмосферы (преимущественно O_2 , N_2), газовой фазы почвенных пор (CO_2 , O_2 , N_2) и заземленной атмосферы (CH_4 , NH_4); трех водных фаз: гравитационной воды, поровых вод и жестко связанных вод, равновесных гумусу и минеральной фазе; двух твердых фаз: гумуса и минеральной составляющей.

Перечисленные фазы представляют отдельные мультисистемы, объединенные потоками энергии и балансом масс в мегасистему "Почва".

Рассмотрение физико-химических равновесий в мегасистеме "Почва", включающей в себя мультисистемы "Осадки", "Атмосфера", "Поверхностный сток", "Биомасса" и три подсистемы, представляющие непосредственно почву, — "Гумус", "Глинистая фракция", "Почвенная атмосфера", представляется перспективным направлением при оценке различных факторов почвообразующего процесса [8].

Имея гибкую физико-химическую модель, имитирующую последствия антропогенных воздействий, можно прогнозировать самые отдаленные изменения в системе.

Построение объективной модели мегасистемы "Почва" без параллельного проведения экспериментов невозможно. Опыты с компостами покажут действительное перераспределение элементов, их доступ-

ность на различных стадиях, условия образования и прочности органоминеральных соединений. Процесс формирования органоминеральных соединений, значительно ускоренный в компостах, не должен прекращаться в почвах, добиться этого можно, составив композиционные почвы из органических веществ различного уровня деградации (опилки, торф, лигнин), приблизив тем самым их к природному ряду. Необходимо также обратить внимание на развитие микрофлоры в искусственных почвах, а также патогенных бактерий, попадающих в систему вместе с отходами, поскольку подобные факторы учесть в модели невозможно.

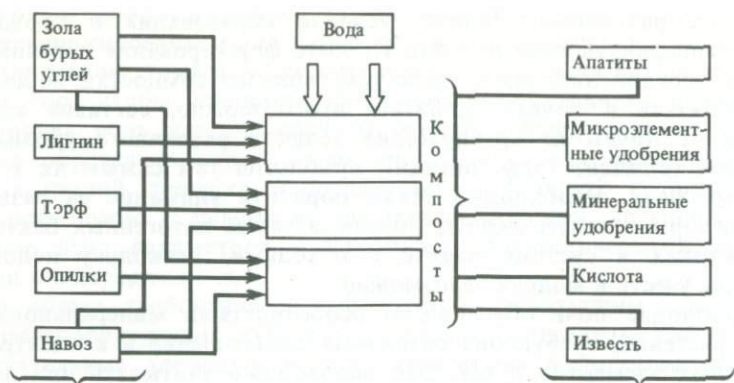
Плодородие почв обусловлено особенностями минерального питания растений, требующих различных соотношений и концентраций доступных элементов и рН. Это необходимо учитывать при разработке искусственных композиционных почв (ИКП). Взяв за эталон химический состав черноземов и подобрав с помощью симплекса метода соотношения исходных компонентов, можно получить базовый субстрат для образования ИКП.

Оптимальный уровень корневого питания конкретных сельскохозяйственных культур достигается за счет добавок микроудобрений. Благодаря повышенным сорбционным и обменным свойствам исходных веществ компостов эти элементы закрепляются в обменной форме, поступая в почвенный раствор постепенно, по мере потребления.

Выравнивание дисбаланса в составе ИКП происходит на всем протяжении компостирования за счет перераспределения элементов между веществами и фазами. Поскольку практически единственным маркером окончания этого процесса, за исключением разложения клетчатки, является уравновешенность твердых веществ с жидкой фазой, необходимо проводить постоянный химический контроль. Определяя через равные промежутки времени валовый состав ИКП и переход элементов в доступные формы, можно учесть динамику процесса.

Важным индикатором адекватности ИКП естественным почвам служит почвенная микрофлора. Необходим жесткий микробиологический контроль, так как из навоза одновременно с микрофлорой, активизирующей процессы разрушения органики и минеральной части, в систему могут попадать патогенные бактерии. В отличие от естественного почвообразования в искусственных системах деструкционные процессы ускорены, а часть устранена вообще. В компосты поступают вещества, прошедшие предварительную обработку. Лигнин, зола практически не нуждаются в микробиологической обработке, хорошо разложившийся торф и опилки деструктируются значительно быстрее, чем органический материал, поступающий в почвы в естественных условиях. Тем не менее это не уменьшает значения микрофлоры в формировании искусственных почв, поскольку уравновешивание химического состава системы минеральная фракция—раствор—органика зависит непосредственно от ее активности.

Главная особенность предлагаемых принципов составления ИКП заключается в подборе составляющих органоминеральной композиции по заданному химическому составу.



Основные компоненты, определяющие органоминеральную структуру

Дополнительные компоненты, определяющие баланс доступных микро- и макроэлементов и рН

Исходные компоненты системы ИКП

В качестве исходных компонентов в систему (см. рисунок) могут быть включены вещества, заменяющие золы (отходы углеобогатительных фабрик, цеолиты, вулканические пеплы и т.д.), определяемые особенностями конкретного агропромышленного комплекса.

В биотехноценозах создаются уникальные условия для промышленного производства почв. Ингредиентами почв могут служить отходы птицефабрик, свиногомплексов, деревоперерабатывающей промышленности; минеральной матрицей — золы бурьх углей [4].

Композиционные почвы развиваются по пути саморегуляции за счет энергии, заключенной в органическом веществе, и структурообразующих свойств буроугольных зол. Физически активные формы органических веществ и отдельные минералы, обладающие каталитической активностью, ускоряют процессы синтеза органоминеральных соединений, определяющих стабильность плодородия почв, позволяя при этом сократить естественный срок формирования плодородных почв от тысячелетий до десятков лет. Определение значения кинетических характеристик формирования органоминерального коллоида или его предшественников дает возможность управления и временными параметрами процесса. Используя экспериментальные данные, полученные при изучении физико-химических свойств компостов, с одной стороны, и имитационную модель — с другой, можно создавать почву с заданными свойствами и определять набор конкретных агротехнических приемов, направленных на требуемые изменения. Достоинства такого типа почвообразования заключаются в экономичности и рентабельности, когда одновременно с проблемой захоронения отходов решается вопрос использования веществ техногенного происхождения в процессах, когерентных природным. Такой подход к изучению почвообразующих процессов позволит выработать новый взгляд на формирование агрокультурных почв и методы управления их плодородием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бычинский В.А., Сутурин А.Н. Андсоли — природный аналог техногенного почвообразования // IV Всесоюз. вулканол. совещ.: Тез. докл. Петропавловск-Камчатский, 1985. Вып.3. С. 209—211.
2. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. М.: Наука, 1980. 320 с.
3. Дюшофур Ф. Основы почвоведения. Эволюция почв. М.: Прогресс, 1970. 586 с.
4. Ковда В.А. Почвенный покров, его улучшение, использование и охрана. М.: Наука, 1981. 180 с.
5. Соколов А.И. Вулканизм и почвообразование. М.: Наука, 1973. 222 с.
6. Сутурин А.Н. Геохимические аспекты биоготехноценозов // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. I. С. 124—127.
7. Сутурин А.Н., Бычинский В.А. Зола углей — потенциальное минеральное сырье // Там же. Т. II. С. 193—195.
8. Сутурин А.Н., Бычинский В.А., Чудненко К.В. Геохимические процессы в мега-системе "Почва" // Там же. С. 186—189.

УДК 662.7.07:669.05.052

К.А. Никифоров

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ РУД

В настоящее время в нашей стране для решения проблемы рационального и комплексного использования всех видов минерального сырья разрабатывается новая стратегия, которая вбирает в себя новые технологические идеи и основывается на современных концепциях экономического развития социализма. Она предусматривает последовательный, стадийный подход к указанной проблеме [1]: 1) не выходя за рамки сложившейся отраслевой структуры народного хозяйства, продолжать наращивать степень комплексности использования сырья за счет увеличения выпуска попутных продуктов; 2) организовать выпуск из забалансовых (труднообогатимых, упорных) руд попутных продуктов и отходов искусственного минерального сырья, что потребует для достижения соответствующих кондиций первичной химико-металлургической переработки на месте (на обогатительных фабриках); 3) создание безотходного производства путем организации территориально-промышленных комплексов на базе рудных и нерудных источников сырья, с замкнутым балансом не только по металлам, но и по сере, хлору и фосфору.

Успешная реализация такой стратегии зависит от развития нового направления в обогащении полезных ископаемых. Этот процесс при переработке труднообогатимых и бедных руд, являясь завершающим в горном производстве, включает в себя как неотъемлемую часть традиционные химические или металлургические операции. Новое направление расширяет сущность обогащения, но не отрицает ее: в классические технологические схемы обогащения включаются процессы поверхностного и объемного преобразования минералов, направленные на селективное разделение как самих минералов, так и химических

элементов [2]. Соответственно конечными продуктами этих схем получаются концентраты минеральные и химические.

Таким образом, развитие нового направления в обогащении полезных ископаемых означает прежде всего разработку теории и способов направленного преобразования минералов.

ТЕОРИЯ НАПРАВЛЕННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Теория построена на принципе симметрии законов сохранения движения [7]. Последняя заключается в том, что в любой изменяющейся системе можно найти инвариантные, сохраняющиеся свойства. Идея инвариантности, которая воспринимается как "естественно-историческая необходимость науки, новое функциональное ее качество, высший продукт" [4], является методологической основой данной теории [3].

Действие принципа симметрии в открытых системах взаимодействующих частиц заключается в том, что независимо от природы частиц и сил взаимодействия между ними *инвариант* движения характеризуется как пространственно однородное распределение частиц. Наличие инварианта движения определяется как генетическая связь между различными агрегатными состояниями системы [4]. Сохранение пространственно однородного распределения частиц в кристаллах не столь очевидно, но ярко проявляется в ионных (твердотельных) электролитах типа α (AgI) в экспериментах и во всех кристаллах (без исключения) при исследовании их роста и растворения [9]. Любые изменения в системах взаимодействующих частиц происходят за счет изменения их химической связи (электронное взаимодействие). Следовательно, принцип симметрии разделяет единое взаимодействие в системах как обусловленное движением (инвариант) и электронным взаимодействием. Этим разделением легко объясняются закономерности минералообразования в природе. Можно представить систему с идеально пространственно однородным распределением частиц как первичную, из которой по закону Кюри "конструируются" все виды симметрий.

Следует отметить, что к объектным с бесконечным множеством автоморфизмов относится шар. Теория групп четко выводит отсюда 32 вида симметрий и 230 пространственных групп.

Дополнение полученной схемы соподчинения из 32 видов симметрии данными минералогической статистики позволяет преобразовать ее в схему эволюции минералообразования, что подтверждается: 1) распределением минералов по видам симметрии (закон сохранения количественных отношений минералов по их симметрии [10]); 2) усложнением структуры минералов соответственно подчинению симметриям кристаллической решетки; сохранением минеральных видов как индивидуальных химических соединений.

Схема соподчинения, дополненная распределением минералов, свидетельствует о направленном превращении минералов, происходящем за счет отбора, который характеризуется закономерным усложнением строения минералов (благодаря электронному взаимодей-

вию атомов) и сохранением индивидуальности минералов (вследствие статистического распределения атомов, ограничивающего усложнение структуры минералов).

Инвариант движения (пространственно однородное распределение частиц) проявляется в образовании минералов как свойство атомов быть свободными. Второе же свойство атомов связано с образованием химических связей. Эти два фундаментальных свойства атомов в структурах минералов и определяют направленные изменения минералов (отбор) в эволюции минералообразования. Экспериментально они подтверждаются матричным синтезом. На первом свойстве атомов основан так называемый информационный подход к росту кристаллов [8]. Он состоит в утверждении преимущественной роли относительной свободы атомов. Атомы рассматриваются как носители индивидуального объема информации, определяющего их селективную способность по отношению к растущему кристаллу.

В минералообразовании первое свойство атомов, выражающееся в статистическом их распределении, проявляется как руководящая роль катионов в формировании структуры минералов. Оно в сочетании со вторым свойством (стремление атомов образовать ковалентные связи) обуславливает образование координационных группировок.

Интересно то, что катионы равносильно матрицам обеспечивают энергетическую выгоду пространственного распределения всех элементов структуры, а также существенный вклад ковалентной связи в энергию взаимодействия катионов с окружающими их анионами, что обуславливает устойчивость группировок в химических реакциях. Таким образом, можно заключить, что закономерные изменения минералов в эволюции связаны прежде всего с устойчивостью координационных группировок в их структуре. Характерные химические реакции, соответствующие образованию родственных минералов, основываются на топотаксическом механизме [5]. Последний рассматривается нами в соответствии с теорией динамической кристаллохимии, но с развитием ее в рамках координационной химии. Теория динамической кристаллохимии дает общие принципы построения структур минералов, предполагающие функциональное разделение ионов.

Двойственная роль атомов в формировании структуры минералов обуславливает реализацию топотаксического механизма только в двух процессах: структурообразования и матричном синтезе.

Направленность реакционного изменения минералов заложена в самой природе образования их кристаллов: генетическая связь их со средой обуславливает разделение функций атомов, ответственных за построение структурного мотива кристалла, за его морфологию и обмен с внешней средой. Рассматривая минеральную систему как открытую, мы непременно должны учитывать разделение функций атомов (компонентов) как следствие взаимодействия системы с внешней средой. Процессы, которые приводят к направленному превращению минералов, характеризуются как необратимые. Поэтому образование равновесных минеральных парагенезисов объясняется протеканием несамостоятельно равновесных процессов. При реализа-

ции указанных процессов в каждый момент времени внутри системы как реакция на внешнее воздействие возникает свободная энергия, затрачиваемая на преодоление энергетического барьера неравновесности. Мерой неравновесности является потеря работы $dA_n = -pdV$; $dA_0 = -pdV - Ad\xi$. Критерий необратимости выражается: $dA_n - dA_0 = Ad\xi > 0$; $dA_n - dA_0 = -\sum \nu_i \mu_i d\xi = -\sum \mu_i dN_i$.

За счет свободной энергии процессы внутри системы получают определенную направленность, ведущую систему к равновесию. Вследствие того что свободная энергия образуется внутри системы при помощи молекулярных механизмов (при разделении компонентов) из внутренней ее энергии и внешнего тепла, по соотношениям этих энергий (по уравнению Гиббса—Гельмгольца $\Delta U = \Delta F + T\Delta S$) можно судить о направленности процессов минералообразования. Согласно формуле $\Delta U = \Delta F + T\Delta S$ ($\Delta F = \Delta U - T\Delta S$), неперемным условием любого процесса является $\Delta F < 0$, но уменьшение свободной энергии требует вклада со стороны внутренней энергии ($\Delta U < 0$), чему соответствуют особые условия, в частности особая организация матрицы (нелинейные, неравновесные системы), высокие значения давления и температуры. Образование кристаллов координационных соединений соответствует условиям: $\Delta F < 0$; $\Delta U < 0$; $\Delta S > 0$. Будучи по структурным признакам промежуточными образованиями, координационные соединения сохраняют свойства как ионных, так и ковалентных соединений.

Разделение функций компонентов определяет, по существу, все процессы, происходящие в минеральных системах. Стремление к образованию равновесных минеральных парагенезисов с участием инертных компонентов представляет основной процесс превращения минеральных систем. Сопряженные процессы протекают в непосредственной связи с основными и характеризуются селективным выделением компонентов. Если основной процесс приближает минеральные системы к равновесию с внешней средой, то сопряженные процессы удаляют их от равновесия. В целом же минеральные системы (в зависимости от вида сопряженных процессов) получают развитие. Последнее количественно характеризуется коэффициентом селективности процесса, представляющим собой отношение свободной энергии, потребляемой в основных.

Таким образом, в соответствии с методологией симметрии законов сохранения разработанная нами теория дает инвариантные количественные характеристики процессов: 1) кристаллохимические (структурные) формулы минералов, которые являются инвариантными характеристиками минерального вещества; 2) коэффициенты распределения компонентов, определяющие функциональное распределение химических элементов в минералах; 3) коэффициенты селективности, характеризующие энергетические эффекты селективного выделения компонентов в процессах.

СИСТЕМЫ $A_pO_q-M_xO_y-T_nO_m-H_2O$

Инвариантность движения частиц в минеральных системах проявляется как руководящая роль крупных и средних катионов, формирующих структуру минералов и обуславливающих их родство в процессах направленного минералообразования. В соответствии со взаимоотношением крупных и средних катионов в структуре минералов функциональное разделение ионов подчиняется кристаллохимическим правилам Полинга и законам стехиометрии, строго определяется формулой смешанного каркаса:

$$A_k[M_mT_nO_{(pm+qn)/2}]^Q_{\text{каркас}}$$

где M и T — полиэдры разных сортов, образующие каркас со стехиометрией $M:T=m:n$;

$$Q=[m(W_M-pW_x/2)+n(W_T-qW_x/2)],$$

где Q — заряд комплекса, W_M — валентность M -ядра комплекса, W_T — валентность T -ядра комплекса, W_x — валентность лиганда x ; p и q — числа вершин M и T полиэдров.

Смешанные каркасы, как нами установлено, образуются в системах $A_pO_q-M_xO_y-T_nO_m-H_2O$. Структурные формулы минералов характеризуют полиядерные комплексы, построенные на моноядерных комплексах, в качестве которых выступают: а) аквакомплекс, частичной диссоциацией которого получают гидрооксосоединения; б) сольвокомплекс — лигандами являются кремнезем или вода. Сольвокомплексы образуются в расплаве или в реакциях в твердой фазе.

Реализация указанных двух процессов (структурообразование и матричный синтез) осуществляется при функциональном разделении химических элементов в структуре отдельных минералов или в многокомпонентной системе (типа $A_pO_q-M_xO_y-T_nO_m-H_2O$), составленной из группы минералов. При этом в целевой многокомпонентной системе, составленной на основании детального изучения минералого-геохимической информации, важен выбор (в зависимости от постановки задачи) активных компонентов, либо создающих среду, либо избирательно реагирующих с тем или иным компонентом. В зависимости от свойств химических элементов A , M и T системы указанного типа выполняют различную роль. Причем устойчивость синтезированных соединений и возможность их использования для разделения компонентов будет зависеть от соотношений: M_xO_y/T_nO_m , A_pO_q/T_nO_m , M_xO_y/T_nO_m и термодинамических условий (P , T).

Следовательно, прогнозирование (выбор) конкретных способов направленного преобразования минералов (в рамках структурообразования и матричного синтеза) осуществляется: 1) составлением моделей целевой многокомпонентной системы, в которой активные компоненты и термодинамические параметры создают условия для функционального разделения компонентов; 2) анализом модельной системы (на основании имеющихся диаграмм состояния или их построения); 3) математическим моделированием (в частности, на основе регрессионного анализа) [6].

СПОСОБЫ НАПРАВЛЕННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Способ ликвационного разделения. В модельной системе $A_pO_q - M_xO_y - T_nO_m$ выбираются определенные соотношения A_pO_q/M_xO_y ($A=K, Na; M=Mo, W, Ta, Nb, Ti$ и др.), приводящие к образованию полимерных $T - O$ ($T=Si, Al, B$ и др.) группировок и простых солей в расплавах. Расслаивание (явление ликвации) ускоряется в режиме структурирования расплавов, а не кристаллизации равновесных фаз: образование высокотемпературных кристаллических фаз сильно повышает вязкость расплава и нарушает его расслаивание.

Условия расслаивания выводятся однозначно из уравнения градиента внутреннего давления:

$$\text{grad} \sum_i \int_{\infty} K_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|) n_j(r', t) dV = \text{grad} P = kT \text{grad} n_i.$$

Различие в молекулярных силах взаимодействия между частицами приводит к образованию молекул разных сортов и направленному потоку с повышением локальной плотности частиц i -го компонента при выталкивании из системы или из данной области пространства частиц другого сорта (например, j -го компонента). В системах $A_pO_q - M_xO_y - T_nO_m$ в соответствии с условиями устойчивости к диффузии $(\partial\mu_1/\partial x_2) > 0$ и $(\partial\mu_2/\partial x_1) > 0$ происходит выталкивание из сетчатых структур компонентов A_pO_q и M_xO_y , а зародышеобразование способствует концентрированию их с образованием отдельного слоя. Кристаллизация простых солей искусственно расширяет область ликвации. Таким образом, ликвационный процесс характеризуется высокой скоростью (ввиду охвата всего объема расплава), малой энергоемкостью (так как сильные связи не разрываются) и высокой селективностью (вследствие того что сопряженным процессом является зародышеобразование).

Способ обжиг-спекания с перестройкой структуры минералов. Целевая многокомпонентная система создается для избирательного вскрытия компонентов T_nO_m и M_xO_y . В качестве многокомпонентной системы представляются отдельные минералы. Способ основан на матричном синтезе, происходящем при изменении валентного состояния ионов в структуре минералов. Топотаксический механизм реакций указывает в этом случае на то, что основным процессом является фрагментация структуры минералов, т.е. обособление функций катионов в структуре и синтез нового минерала на основе катионного фрагмента: $\{m[MX_{(p_1+p_1/2)}]\}^{Q_1}$. Сопряженным процессом, зависящим от основного, будет синтез соединения на основе фрагмента $[nTX_{(q_1+q_2/2)}]^{Q_2}$. Регулирование процесса возможно за счет окислительного или восстановительного режима.

Способ обжиг-спекания с разделением изоморфных элементов. Выделение изоморфных элементов или атомов-примесей осуществляется за счет изменения катионных или анионных функций элементов в структуре минералов. Разделение функций атомов соответствует разделению структуры минералов на условные миалы. Задача приоб-

ретает особую трудность для изоморфизма элементов, входящих в анионные группировки. Интересен с этой точки зрения гетероэвалентный изоморфизм $\text{Si}^{4+} + \text{Na}^+ - \text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$. Разделение кремния и алюминия в структуре полевых шпатов сопровождается выделением нефелинового минала. Устойчивость последнего объясняется устойчивостью связи атомов алюминия в структуре алюмосиликатов с натрием или калием. С получением из полевого шпата нефелина устанавливается хорошо изученная цепочка превращений, характерная для технологии глинозема: $\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}(\text{OH}) - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Особенностью этой цепочки является сохранение во всех соединениях алюмокислородных связей и усложнение их от изолированных тетраэдров до полимерных группировок. Структурная взаимосвязь крупных катионов с алюминием сохраняет устойчивость тетраэдрической координации атомов алюминия и характеризует каркасность структур минералов. "Отщепление" кремнезема при превращениях алюмосиликатных минералов происходит топотаксически, путем направленного твердофазного синтеза минералов с нефелиновой структурой. В основе топотаксии лежит "качельный" механизм диффузии кремния и алюминия. Зародышами новообразований являются алюмокислородные группы с катионами натрия или калия, принадлежащими к полевым шпатам. К этим зародышам диффундируют динамические структурные единицы типа $\text{K}^+(\text{Na}^+) \cdot \text{SiO}_2$.

Направленное изменение поверхности минералов. Способ основан на регенерации равновесных граней кристаллов минералов. Минералы, попадая на поверхность земли, непременно начинают разрушаться. Это связано с изменением внутреннего давления; свободная поверхностная энергия является характеристикой внутреннего давления, и поэтому любые структурные изменения, происходящие внутри минералов, должны быть выражены в изменениях свободной поверхностной энергии. Вследствие того что уменьшение свободной энергии происходит двумя путями за счет увеличения внутренней энергии ($\Delta F = T\Delta S - \Delta U$) и за счет уменьшения внутренней энергии ($\Delta F = \Delta U - T\Delta S$), поверхностные процессы могут идти самопроизвольно (в сторону разрушения минералов) или несамопроизвольно, что характерно, например, для роста кристаллов в матричном синтезе.

Флотация происходит обычно в русле первых (самопроизвольных) процессов, поэтому она оказывается в принципе неуправляемой. Однако направленное изменение флотуемости минералов возможно за счет изменения состояния их поверхности, но с учетом того, что для флотации, как и для всех поверхностных процессов, движущей силой является уменьшение свободной поверхностной энергии. Исходя из равенства $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$, управление флотацией, следовательно, возможно за счет несамопроизвольных процессов, т.е. за счет упорядочения в расположении атомов в поверхностном слое минералов. Последнего можно достичь с привлечением энергии извне, как в матричном синтезе. Практически это означает приостановку самопроизвольного процесса разрушения минералов.

Из-за того что во флотации внутреннее сложение кристалла сохраняется, а изменения касаются больше поверхности минералов, в подходящих условиях начнется рост кристалла. Зерна минералов будут стремиться к такой морфологии, которая соответствует внутренней структуре кристалла. Прежде всего начнется "залечивание" неровностей поверхности, микротрещин на гранях роста. Но для флотации, очевидно, нет нужды в полном формировании граней. Поэтому важна даже стабилизация поверхности минералов, которая может быть осуществлена благодаря компенсации зарядов наружного слоя. Для ионных кристаллов стабилизация возможна за счет замыкания связей полярными молекулами; известна активация флотации сульфидных и несульфидных минералов с помощью малых добавок азотсодержащих веществ.

Резюмируя изложенное, следует отметить, что топотаксический механизм реакций, лежащий в основе поверхностных и объемных преобразований минералов, в настоящее время уже реализован в ряде технологических схем обогащения труднообогатимых руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Манохин А.И., Резниченко В.А.* Комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов // И.П. Бардин и отечественная металлургия. М.: Наука, 1983. С. 36—45.
2. *Никифоров К.А.* Физико-химические основы комплексной переработки бедных и трудно обогатимых руд. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с.
3. *Никифоров К.А.* Идея сохранения как методологическая основа новой химической технологии переработки минерального сырья // Методологические проблемы научного исследования. Новосибирск: Наука, 1984. С. 272—286.
4. *Никифоров К.А., Будаев О.Р.* О генетической связи кристаллического состояния с состояниями газа и жидкостей // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54, N 7. С. 1840—1844.
5. *Никифоров К.А.* Кристаллохимические основы топотаксических реакций в твердых веществах. Новосибирск: Наука, 1977. 190 с.
6. *Никифоров К.А., Хантургаева Г.И., Алексеев Ю.С.* Расчет коэффициентов регрессии, описывающей извлечение молибдена в ликвационной плавке молибденовых руд // Комплекс. использ. минер. сырья. 1984. N 12. С. 15—17.
7. Принцип симметрии: Историко-методологические проблемы. М.: Наука, 1978. 398 с.
8. *Пеннер Д.И., Дубошинский Я.Б.* О самоорганизующихся системах в неорганической природе // Учен. зап. Владимир. пед. ин-та. Сер. физики, 1971. Вып. 5. С. 62—63.
9. Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977. 234 с.
10. *Шафрановский И.И.* Очерки по минералогической кристаллографии. Л.: Недра, 1974. 152 с.

Д.И. Стом, В.И. Гурман, Г.Н. Константинов,
Н.Ф. Кашина, Е.А. Зилов

НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТОВ ТЕХНОГЕНЕЗА НА ЭКОСИСТЕМУ оз. БАЙКАЛ

Озеро Байкал, долгое время остававшееся в стороне от районов, подвергавшихся сильному антропогенному воздействию, до сих пор сохраняло свои уникальные гидробиоценозы и чистейшую воду.

Обычно проблему загрязнения Байкала прежде всего связывают с существованием на его берегу Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, ежедневно сбрасывающего в озеро 308 тыс. м³ воды [9].

Самым значительным в количественном отношении компонентом сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности является трансформированный лигнин. Он представляет собой сложный фенолсодержащий полимер, в виде которого уходит в стоки почти 30% обрабатываемой древесины [9]. В сточных водах лигнин находится во взвешенном состоянии (для БЦБК около 4 мг/л [5], т.е. 1,2 т/сут) и в растворенной форме (20 мг/л [9], 4 т/сут).

Сам по себе лигнин — вещество химически и биологически относительно неактивное. Тем не менее он представляет значительную опасность для водоемов, так как, во-первых, оседание взвешенного лигнина на дно вызывает захоронение бентосных организмов и ухудшение кислородного режима, а во-вторых, лигнин адсорбирует образующиеся в процессе варки древесины токсичные вещества, такие, как различные фенолы, их эфиры, меркаптаны и др., всего до 55 различных органических компонентов [9], а также сульфат алюминия, сульфид железа, сульфат бария, соли кальция, марганца, хрома, висмута, никеля, меди, титана [5].

Кроме того, лигнин, разлагаясь в водоеме, образует значительное количество веществ, в том числе такие токсичные агенты, как меркаптаны, сульфиды, фенолы, спирты, органические кислоты, кетоны [8]. Разложение лигнина в водоеме — процесс длительный, и массы скопившегося на дне лигнина представляют собой резервуар, обеспечивающий вторичное загрязнение вод в течение многих лет после прекращения сброса лигнина в водоем [9].

По данным Госкомгидромета, площадь грунта, загрязненного лигнином, в районе БЦБК колебалась в пределах 2,0—2,9 км², причем содержание целлюлозы и лигнина могло в некоторых участках составлять до 90% общего органического вещества [12].

На втором месте после лигнина по содержанию в стоках стоят нелетучие фенольные соединения. Их концентрация — 4—11 мг/л (1,2—1,3 т/сут). Фенольные соединения — обязательный компонент водных экосистем, так как они всегда образуются в процессе раз-

ложения растительных тканей. Но в фоновых водах оз. Байкал концентрация фенольных соединений на 3—4 порядка ниже концентраций их в сточных водах комбината [5]. При этом больше половины общего содержания фенолов в стоках приходится на относительно токсичный и плохо метаболизирующийся гваякол [15].

Даже если считать, что концентрация фенольных соединений в зоне сброса условно чистых вод комбината недостаточна для прямого токсического воздействия на гидробионты, надо учитывать возможность косвенного их влияния, так как известно, что фенольные соединения при низких концентрациях способны снижать интенсивность процессов фотосинтеза байкальских водорослей [16] и увеличивать дыхательную активность эндемиков Байкала [10]. Эти процессы в сочетании с поглощением кислорода разлагающимися массами лигнина и сульфидами могут приводить к значительному снижению содержания в воде растворенного кислорода, к уровню которого, как известно, байкальские эндемики очень чувствительны.

Из других токсичных компонентов сточных вод следует отметить серосодержащие соединения — сероводород, метилмеркаптаны, диметилсульфид и диметилдисульфид. Они также способны как к прямому токсическому действию на гидробионты, так и к косвенному — за счет снижения концентрации кислорода. Серосодержащая органика в стоках составила 0,16 мг/л (или 480 кг/сут) [5]: площадь грунта, загрязненного сульфидами, — 1,6 км² [12].

По данным Худякова В.И. [17], в зоне действия сточных вод целлюлозного завода в 3—4 раза снижена концентрация фитопланктона, в нем уменьшилась доля характерного для Байкала диатомового планктона, доминирующая роль перешла от эндемичной водоросли *Melosira baicalensis* к синезеленой *Chroomonas acuta* и *Dynobryon cylindricum* — широко распространенному обитателю болот и канав. Площадь зоны воздействия на фитопланктон весной колеблется в пределах 2,07—6,12 км², а летом она меньше.

Площадь с измененными показателями состояния зоопланктона — 0,8—1,5 км². Здесь примерно в 3 раза снижена средняя биомасса основного компонента зоопланктона — байкальский эпишуры — с 285 до 102,6 мг/м³, что соответствует потерям биомассы 10—20 т/год. Значительно изменены и бентосные сообщества: биомасса уменьшилась в 3—4 раза, обеднился видовой состав моллюсков, олигохет, гаммарид, появились виды, которые характерны для обычных загрязненных водоемов [11, 12]. В то же время в районе сброса резко (в 10—20 раз) возросла численность гетеротрофных микроорганизмов [11, 12].

Все отмеченные выше процессы (увеличение доли более мелких организмов, обеднение видового состава, снижение численности консументов, возрастание массы бактерий) — признаки эвтрофикации водоема [30].

Обсуждая пятно загрязнения в районе БЦБК, следует отметить следующее обстоятельство. Площадь измененных грунтов (с запахом и с осадком) почти постоянно в марте значительно меньше, чем в июле (иногда в 10 раз). По мнению О.М. Кожовой [12], поддержа-

ние ее примерно на одном уровне происходит в основном за счет размывания накопившихся за год осадков во время осенних штормов, т.е. благодаря рассеянию загрязняющих веществ в толще вод Байкала. Картирование загрязненных грунтов в районе БЦБК, проводимое в течение многих лет сотрудниками НИИ биологии ИГУ под руководством Л.А. Ижболдиной, также говорит о миграции загрязнений. При этом атропогенный осадок в различные годы не был строго приурочен к одним и тем же местам.

Мы уже отмечали, что когда говорят об антропогенном влиянии на оз. Байкал, то основное внимание обычно уделяют БЦБК. Это объясняется, видимо, тем, что в его названии фигурирует прилагательное "байкальский" и стоит он непосредственно на берегу озера. Постоянное внимание общественности к комбинату обусловило наличие у него уникальных непрерывно совершенствующих очистных сооружений. Но нельзя игнорировать другие источники загрязнения, такие, как рыбообрабатывающий завод и хлебозавод в г. Байкальске, ремонтные хозяйства в г. Слюдянке, Маломорский рыбозавод, судоходство, ведущее к "обогащению" озера нефтепродуктами, атмосферные осадки, приносящие тяжелые металлы и другие токсичные вещества. В бассейне Байкала не только города и поселки, расположенные непосредственно на его берегах, но и территории (500 тыс. км²), принадлежащие Монгольской Народной Республике, Бурятской АССР, Иркутской и Читинской областям.

Больше половины годового стока в озеро приходится на р. Селенгу [3], на которой стоят такие крупные города, как Улан-Батор и Улан-Удэ, Селенгинский целлюлозно-картонный комбинат, Улан-Удэнский локомотивно-вагоноремонтный завод, тонкосуконный, молоко- и мяскокомбинаты, комплекс предприятий стройматериалов, машиностроительные заводы, ТЭЦ, крупные нефтебазы, расположенные в Кабанском районе цементный и асбоцементный заводы, горнодобывающие и обогатительные предприятия цветной металлургии, кожевенный завод. В бассейне Селенги расположены Петровск-Забайкальский металлургический завод, Тарбагатайский завод деревообрабатывающих станков и другие предприятия Читинской области.

Такова насыщенность предприятиями, значительно загрязняющими воды тяжелыми металлами, нефтепродуктами, сероорганикой, фенолами и т.п., только бассейна р. Селенги на территории СССР. Необходимо отметить, что в связи с хозяйственным освоением зоны БАМ возрастает насыщенность техногенными загрязнениями и бассейна р. Верхней Ангары.

Необходимость нормирования содержания в воде загрязнителей на уровне, не превышающем пороговый, т.е. тот, с которым Байкал сможет справиться без необратимых изменений экосистемы и автоматического падения качества воды, очевидна. Информацию о пороговых концентрациях загрязняющих веществ можно получить только с помощью модели оз. Байкал, которая позволила бы ставить эксперименты и давать прогнозы.

Ограниченная пригодность существующих моделей экосистемы оз. Байкал для оценки ее антропогенной динамики связана как с ины-

ми целями, достигавшимися при их реализации, так и с недостаточностью информации о процессах деструкции загрязнителей обитателями Байкала и токсическом действии компонентов сточных вод на эндемиков.

Разработана модель антропогенных возмущений экосистемы оз. Байкал [1, 4]. В модели учитывается пространственная неоднородность моделируемого объекта: акватория озера разбивается на 5 зон, в каждой из которых выделяется 3 слоя (0,—50 м, 50—250 м, 250 м—дно); таким образом, толща воды разбивается на 14 камер (в одной из зон только 2 слоя).

Главные характеристики экосистемы, интересовавшие авторов модели, — качество воды и биопродуктивность. Для оценки качества выбраны приоритетные и вместе с тем наиболее опасные загрязнители (нефтепродукты, фенолы, сероорганика). Три других компонента, определяющие качество вод, суть концентрация минеральных веществ, биогенных элементов и органических веществ. При выборе биологических показателей были выделены фитопланктон, зоопланктон, бактерии, зообентос, ихтиофауна и нерпа.

Динамика компонентов экосистемы в каждой из 14 камер описывается уравнением:

$$\dot{R} = Q(R - R^*) + r + u,$$

где \dot{R} — вектор скорости изменения экосистемы, R — вектор состояния экосистемы, R^* — вектор невозмущенного (принимаемого за оптимальное) состояния экосистемы, r — вектор переноса между камерами, u — вектор внешних воздействий, через который будет вводиться информация о поступлении загрязнителей в реки, воздух, об отлове рыбы, промысле нерпы, выпуске искусственно выращенной молоди рыбы и т.п. Через u модель "Байкал" связана с моделью "Регион" [1], описывающей взаимодействие природы и экономики всего бассейна озера и служащей для планирования оптимальных вариантов развития народнохозяйственного комплекса.

Понятно, что у экосистемы озера в невозмущенном состоянии есть своя естественная динамика, которую необходимо учитывать при построении модели. Этой цели служит вектор R^* , отражающий естественный сезонный и многолетний ход концентраций планктона, биогенов, органики, биомассы бентоса и численности стад рыб.

Специфика модели заключается в том, что решающую роль играет в уравнении матрица взаимных влияний Q . Каждый элемент матрицы (q_{ij}) представляет собой зависимость скорости изменения компонента i от величины отклонения компонента j от невозмущенного состояния. Элементы матрицы можно разделить на диагональные ($i=j$) и внедиагональные ($i \neq j$). Диагональные элементы матрицы представляют константы скорости возвращения компонента в стационарное состояние при его отклонении от невозмущенного состояния. Это константы скоростей распада загрязняющих веществ под действием байкальских бактерий и планктона в обычных для озер концентрациях, скорости самовосстановления биомассы фитопланктона, бактерий, зоопланктона, бентоса при уменьшении или,

наоборот, увеличении ее, скорости самовосстановления популяций рыбы и нерпы.

Методы вычисления коэффициентов на основе одно-, двух- и многокомпонентных экспериментов опубликованы [1]. Понятно, что эксперименты следует ставить в условиях, максимально приближенных к байкальским, а в оптимальном варианте — в самом Байкале. Для этого можно использовать методику постановки экотоксикологических экспериментов *in situ*.

Начиная с 1960-х годов в практике водной токсикологии часто используются опыты с изолированными экосистемами, находящимися в условиях, максимально приближенных к естественным. Идея опыта проста и заключается в помещении в полиэтиленовую емкость некоторого объема воды из естественного водоема с последующей инкубацией ее в этом водоеме.

Полевые эксперименты дают очень ценную информацию. Так, в них можно обнаружить разложение природным сообществом поллютанта, сохранявшегося в условиях лабораторных экспериментов [24]. Применяя такую методику, исследуют влияние токсических веществ на различные компоненты и сообщество в целом. Это могут быть и отдельные загрязнители (ртуть [23], кадмий [22], нефтепродукты [20]) и смеси загрязнителей (свинец и цинк [14], промышленные сточные воды в разных разбавлениях [7]).

Применяя эти методики, изучают последствия обогащения природных сообществ биогенными элементами — азотом и фосфором [13], кремнием [28], витаминами [29].

Время проведения такого эксперимента ограничено "эффектом изоляции" — воздействием на сообщество заключения в мешок. Считается, что включение каждого нового трофического уровня должно сопровождаться десятикратным увеличением объема системы [26], а продолжительность опыта прямо связана с объектом. Так, емкости объемом 50 л рекомендуется экспонировать не более 4 сут, 1,3—1,8 м³ — по 20—30 сут [2, 7]. Появляются также сообщения о том, что "эффект изоляции" в 8-литровых и 150-кубометровых емкостях при продолжительном (3 недели) опыте был одинаков [25] и сдвиги в экосистемах при проведении полуторамесячного опыта в 30 и 1,5 м³ емкостях были идентичны [24]. Это дает основания остановиться для опытов в Байкале на средних объемах (1,0—1,5 м³) экспериментальных емкостей и средних (2—3 недели) сроках.

Эти методики можно использовать не только для экотоксикологических экспериментов, но и для изучения взаимодействия биотических компонентов между собой. Для этого можно отфильтровывать зоопланктон при заполнении мешков [27] или вносить дополнительное количество консументов [18].

Для получения коэффициентов взаимодействия рыб и бентоса можно покрывать участки дна садками, обтянутыми сетью с различными размерами ячеи, ограничивая доступ к бентосу различных групп рыб. Вообще, опыты с бентосом технически гораздо сложнее опытов с планктоном, но и здесь есть возможность создания модельных экосистем [19].

Коэффициенты, определение которых в натуральных экспериментах окажется затруднительным, можно будет определять на лабораторных экологических установках с отдельным содержанием гидробионтов в замкнутом проточном режиме [6, 21] или в лабораторных микрокосмах, содержащих все компоненты в одном объеме [31]. Такие установки хороши тем, что абсолютно все анализируемые факторы среды находятся под контролем экспериментатора, а время эксперимента практически не ограничено (до некоторых лет).

Выполнение этой программы должно привести к созданию эффективного инструмента, позволяющего рассчитывать ближайшие и отдаленные последствия воздействия продуктов техногенеза и антропогенной деятельности вообще на экосистему Байкала, и поможет сбалансировать и придать более комплексный характер природопользованию в регионе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айламазян А.К., Гурман В.И., Дроздовский Э.Е. и др. Взаимодействие природы и хозяйства Байкальского региона. Новосибирск: Наука, 1981. 128 с.
2. Андрушайтис А.Г., Авенс А.Х., Сейсума З.К. Методика постановки экотоксикологического эксперимента // Гидробиол. журн. 1982. Т. 18, N 1. С. 76—81.
3. Афанасьев А.Н. К проблеме водообмена в озере Байкал // Вод. ресурсы. 1977. N 4. С. 27—35.
4. Батурин В.А., Гурман В.И., Дроздовский Э.Е. и др. Модели управления природными ресурсами. М.: Наука, 1981. 264 с.
5. Бейм А.М. Экспериментальное обоснование допустимого содержания компонентов в очищенных сточных водах Байкальского целлюлозно-бумажного комбината // Охрана природы от загрязнений промышленными выбросами предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Л.: Гидрометиздат, 1983. С. 6—21.
6. Белецкий В.И., Виноградов А.К., Зайцев Ю.П., Филиппенко В.Е. О возможности использования лабораторных морских экосистем в водной токсикологии // Биол. науки. 1982. N 2. С. 65—70.
7. Бульон В.В. Методика экспериментальной оценки влияния очищенных стоков целлюлозного завода на планктон озера Байкал // Гидробиологические исследования самоочищения водоемов. Л.: Наука, 1976. С. 58—67.
8. Грушко Я.М., Кожова О.М., Стом Д.И. Сточные воды сульфат-целлюлозных заводов и их токсичность для гидробионтов: (Обзор) // Гидробиол. журн. 1975. Т. II, T 5. С. 118—126.
9. Грушко Я.М. Сброс лигнина в водоемы с промышленными сточными водами // Влияние фенольных соединений на гидробионтов. Иркутск: ИГУ, 1981. С. 109—116.
10. Колупаев Б.И., Путинцева В.А., Бейм А.М. Интенсивность газообмена у гидробионтов в растворах фенола // Там же. С. 55—58.
11. Кожова О.М., Ербаева Э.А., Сахаровский С.И. Макрозообентос // Состояние сообществ Южного Байкала. Иркутск: ИГУ, 1982. С. 81—90.
12. Кожова О.М. Изучение влияния сточных вод сульфат-целлюлозного производства на биоценозы Байкала // Охрана природы от загрязнений промышленными выбросами предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Иркутск: ИГУ, 1983. С. 66—81.
13. Лиена Р.А., Друиетис И.Ю., Малберга А.Г., Рудзрога А.И. Влияние различных концентраций биогенных элементов на структуру микропланктона в контролируемых экосистемах // Экспериментальная водная токсикология. Вып. 9. Рига: Зинайте, 1984. С. 171—183.
14. Сейсума З.К., Леиздина М.Б., Марцинкевича С.Я. и др. Воздействие свинца и цинка на планктон Рижского залива в эксперименте // Там же. С. 120—134.
15. Стом Д.И., Сулсов С.Н., Курочкин В.Н. Хиноны сточных вод целлюлозно-бумажных комбинатов // Вопросы прогнозирования биологического режима Усть-Илимского водохранилища. Иркутск: ИГУ, 1975. С. 111—114.
16. Тимофеева С.С., Виниченко Э.В., Ошаров А.Б. О воздействии некоторых фенолов

- и хинонов на ассимиляцию $^{14}\text{CO}_2$ байкальской водорослью // Влияние фенольных соединений на гидробионтов. Иркутск: ИГУ, 1981. С. 24—31.
17. Худяков В.И. Влияние сточных вод БЦБК на фитопланктон озера Байкал в различные биологические сезоны // Экологические исследования озера Байкал и Прибайкалья. Иркутск: ИГУ, 1984. С. 34—43.
 18. De Bernardi R., Giussani G., Pedretti E.L. Selective feeding of zooplankton with special reference to blue-green algae in enclosure experiments // Met. Ist. Ital. Idrobiol. 1982. Vol. 40. P. 113—128.
 19. Frithsen J.B., Elmgren R., Rudnick D.T. Responses of benthic meiofauna to longterm, low-level additions of N 2 fuel oil // Mar. Ecol. Prog. Ser. 1985. Vol. 23. P. 1—14.
 20. Hodson R.E., Azam F., Lee R.F. Effects of four oils on marine bacterial populations controlled ecosystem pollution experiment // Bull. Mar. Sci. 1977. Vol. 27, N 1. P. 119—126.
 21. Kerstling K. Normalized ecosystem strain: a system parameter for the analysis of toxic stress in (micro-) ecosystems // Ecol. Bull. 1984. Vol. 36. P. 150—153.
 22. Kuiper J. Fate and effects of cadmium in marine plankton communities in experimental enclosures // Mar. Ecol. Prog. Ser. 1981. Vol. 6. P. 161—174.
 23. Kuiper J. Fate and effects of mercury in marine plankton communities in experimental enclosures // Ecotox. Env. Safety. 1981. Vol. 5. P. 106—134.
 24. Kuiper J. Marine ecotoxicological tests: multispecies and model ecosystem experiments // Ecotoxicological testing for the marine environment. Ghent, Bredene, 1984. Vol. 1. P. 527—588.
 25. Marshall J.S., Mellinger D.K. Dynamics of cadmium-stressed plankton community // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1980. Vol. 37. P. 403—414.
 26. Parsons T.R. Controlled ecosystem pollution experiment (CEPEX) // Environ. Conserv. 1974. Vol. 1, N 3. P. 244—250.
 27. Porter K.G. Selective grazing and differential digestion of algae by zooplankton // Nature. 1973. Vol. 244, N 5412. P. 179—180.
 28. Schelske C.L., Stoermer E.F. Eutrophication, silica depletion and predicted changes in algal quality in lake Michigan // Science. 1971. Vol. 173, N 3995. P. 423—424.
 29. Smith D.K., Mousseau T., Briand F. Vitamin enrichment of lake plankton; field tests of micronutrient limitation // Arch. Hydrobiol. 1984. Vol. 99. P. 433—442.
 30. Welch E.B. Ecological effects of waste water. Cambridge: University Press, 1980. 338 p.
 31. Werner M.D., Adams V.D., Lamarra V.A., Winters N.L. Responses of model fresh-water ecosystems to creede oil // Water Res. 1985. Vol. 19, N 3. P. 285—292.

УДК 551.46:543.423:543.51:628.516

А.И.Кузнецова, В.А. Ветров, В.И. Резчиков, В.Д. Цыханский

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ГЕОХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Геохимический мониторинг тяжелых металлов и микроэлементов в природных средах должен стать обязательной частью комплексных программ по улучшению качества природной среды и промышленных технологий.

Получение надежной аналитической информации возможно лишь при условии выполнения совокупности требований [16], важнейшим из которых является требование к чувствительности методов анализа, так как фоновые уровни содержания многих элементов в природных средах чрезвычайно низки. Не менее важным условием для целей мониторинга является экономичность, надежность и достаточ-

ная простота методов, обеспечивающие воспроизводимость во времени аналитических процедур, так как мониторинг по своему смыслу рассчитан на длительный срок.

Список приоритетных элементов, подлежащих мониторингу, непрерывно и быстро увеличивается с ростом знаний о их роли в жизнедеятельности биологических систем и окружающей среды. В этих условиях при изучении элементного состава природных объектов желательно получить аналитические данные для возможно большего числа элементов.

Решение названных аналитических задач — обеспечение низких пределов обнаружения при достаточной простоте и надежности аналитических процедур — в определенной мере возможно лишь при использовании комплекса инструментальных методов, ни один из которых в отдельности не удовлетворяет требованиям анализа большого числа элементов.

В настоящее время в программах по изучению состояния окружающей среды используются различные высокочувствительные методы анализа [14, 15], но предпочтение отдается многоэлементным методам. Наибольшее распространение получили атомно-эмиссионный (АЭ), атомно-абсорбционный (АА) и нейтронно активационный (НА) методы анализа. АЭ- и АА-методы с дуговым возбуждением и пламенной атомизацией достаточно хорошо развиты и применяются в большом числе лабораторий, НА-метод — в сравнительно небольшом числе аналитических центров на базе атомных реакторов.

Следует отметить, что при мониторинговых исследованиях возможности АА-метода ограничены из-за одноэлементного характера анализа, а перспективы создания приборов для многоэлементного анализа остаются неопределенными.

В последнее десятилетие быстро развивается АЭ-метод, использующий в качестве источника возбуждения индуктивно связанную плазму. Метод характеризуется очень хорошими метрологическими параметрами (низкими пределами обнаружения и меньшими матричными влияниями) но, к сожалению, пока такие приборы имеются в сравнительно небольшом числе лабораторий, что объясняется их высокой стоимостью. Имеются трудности и в теоретическом объяснении особенностей процессов в этом источнике, что, конечно, сдерживает разработку его более совершенных вариантов. Тем не менее считают, что создание дешевых приборов с индуктивно связанной плазмой и широкое использование их при анализе объектов окружающей среды является лишь делом времени [15].

Сочетание разных методов при проведении мониторинга в различных природных объектах позволяет рационализировать общую схему анализа, так как методы отличаются как по пределам обнаружения, так и по требованиям к подготовке проб. АЭ-метод с дуговым возбуждением и инструментальный НА-метод могут быть применены в прямом варианте при анализе твердых проб. АА-метод предназначен для анализа жидких проб, что является его преимуществом при определении металлов в природных водах и стоках промышленных предприятий

и определенным ограничением при массовых анализах твердых проб, где требуется предварительное разложение и перевод пробы в раствор.

Сочетание разных методов анализа позволяет решать еще одну важнейшую задачу — обеспечение точности результатов. При определении следов элементов все методы анализа подвержены систематическим ошибкам, основным источником которых являются матричные эффекты, т.е. сумма влияний индивидуальных свойств пробы на протекание сложных процессов, происходящих при формировании аналитического сигнала. Изучение и снижение матричных эффектов — важнейшая проблема для всех инструментальных методов. В настоящее время общепризнано, что при анализе следов элементов наиболее убедительным способом контроля надежности метода и увеличения достоверности данных является межлабораторное сравнение результатов, полученных разными методами. При этом очень важно сопоставлять результаты нескольких принципиально отличающихся методов, для которых нельзя предполагать одинаковых матричных эффектов. Тогда совпадение результатов хотя бы двух методов доказывает, что получена надежная оценка содержания элемента в пробе.

При изучении фонового элемента состава природных объектов и исследовании стоков промышленных предприятий в регионе оз. Байкал с целью мониторинга нами использовалась схема анализа, включающая АЭ-, АА- и НА-методы. Задача состояла в разработке оптимальной (по критериям стоимости, пределов обнаружения, точности и быстроты) схемы многоэлементного анализа на 30—40 элементов в таких разнообразных объектах, как слабоминерализованные природные воды (оз. Байкал и притоки), атмосферные осадки, донные отложения, ткани и органы растений и животных. Опыт применения названных методов и межлабораторные сравнения результатов анализа позволяют обсудить их возможности при геохимическом мониторинге металлов в различных природных средах.

АЭ-анализ с дуговым возбуждением — экономичный, доступный, многоэлементный метод с достаточно низкими пределами обнаружения (10^{-3} — 10^{-4} %). Оптимальные условия возбуждения в дуговом источнике обеспечиваются для элементов с энергией ионизации $E_i=6$ — 8 эв, и для них же метод характеризуется достаточно низкими пределами обнаружения (Al, Mg, Ca, Fe, Si, Ti, Mn, Co, Ni, Sc, Cu, Ga, Ge, Ag, Sn, Pb, Mo, Y, Zr). Определение Hg, Zn, As, Cd, Sb, ($E_i=8$ — 10 эв), являющихся приоритетными элементами, встречает здесь затруднения, так как для возбуждения атомов этих элементов требуются более высокотемпературные по сравнению с дугой источники.

В прямом АЭ-методе достаточно быстро и надежно можно оценить такие важные метрологические характеристики, как воспроизводимость результатов анализа, зависимость величины относительного стандартного отклонения от содержания элемента ($S_r=f(c)$), нижний диапазон количественного анализа. Более сложной задачей является правильный выбор "холостой пробы", необходимой для расчета предела обнаружения, но и эта задача при фотографической регистрации может быть объективно решена. Характерная воспроизводимость результатов анализа (величина относительного стандарт-

ного отклонения S_r) составляет 0,10—0,30, а для содержаний, близких к пределу обнаружения, может возрастать до 0,5 и выше.

Сравнительно плохая воспроизводимость результатов, обусловленная нестабильностью дугового источника, ограничивает применение метода. Но здесь следует обратить внимание на то, что многие природные материалы, анализируемые в программах по охране окружающей среды, очень неоднородны и природная дисперсия может значительно превышать аналитическую, в связи с чем для оценки содержания элемента в объекте требуется анализировать достаточно большое число проб. В этих условиях возможность сравнительно быстро "набрать статистику" с помощью АЭ-метода представляет его важное достоинство.

Со свойствами дугового источника связано также и основное ограничение АЭ-метода — вероятность возникновения больших систематических ошибок вследствие влияния матрицы анализируемых проб. Снижение матричного эффекта при многоэлементном анализе возможно лишь на основании изучения процессов, происходящих при формировании аналитического сигнала, и подбора компромиссно оптимальных условий.

Характеристики методики АЭ-анализа, разработанной в Институте геохимии им. А.П. Виноградова, изложены в [2, 6—8]. Основная особенность методики состоит в использовании унифицированных условий при анализе различных по химическому составу объектов — сухих остатков природных и сточных вод, взвесей на фильтрах, донных отложений, атмосферных выбросов промышленных предприятий, золы гидробийонтов, продуктов целлюлозного производства. Сохраняются постоянными основные параметры методики, и прежде всего условия градуирования. Градуирование осуществляется по искусственно приготовленным стандартам и контролируется анализом доступных стандартных образцов. Изменения относятся к выбору аналитических линий, времени регистрации спектра, типу фотоэмульсии. В некоторых случаях изменяется состав рабочей смеси и используется стабилизация дугового разряда потоком воздуха для оптимизации условий. Эти приемы позволяют увеличить диапазон измеряемых концентраций, так как наряду с предельно низкими содержаниями металлов в таких объектах, как вода Байкала и его притоков, анализу подвергаются пробы, содержание элементов в которых составляют десятые и сотые доли процента (зола атмосферных выбросов промышленных предприятий, технологических продуктов целлюлозного производства).

В методике за исходные приняты условия анализа сухих остатков вод, описанные в [9]. Здесь на основе управления процессом испарения проб в канале дугового электрода и сравнения результатов АЭ и АА-методов установлена возможность определения группы элементов (Si, Fe, Ti, Al, Mn, Ni, V, Cr, Co, Mo, Pb, Zn, Sn, Cu, Ba) в сухих остатках взвешенной и растворенной составляющей природных и сточных вод, значительно различающихся по составу. В дальнейшем с вовлечением в число анализируемых объектов таких материалов, как донные отложения, почвы, золы байкальских гидро-

бионтов и др., проводились исследования с целью оптимизации условий анализа. Но главная задача состояла в обеспечении надежности результатов на основе снижения матричных эффектов. Объясняется такое внимание к этой проблеме значительным изменением состава анализируемых проб (содержание основных компонентов — Ca, Mg, Si, Fe, Al, Mn — изменяется на 1—2 порядка) и отсутствием в большинстве случаев соответствующих стандартных образцов для контроля градуирования. В этих условиях требовалось исследовать приемы, позволяющие снизить в определенной мере матричные эффекты, и объективно оценить суммарную погрешность анализа, обусловленную как погрешностями воспроизводимости, так и влиянием состава.

Приемы снижения влияния состава изучались при совершенствовании способа внутреннего стандарта [10]. Исследовались возможность и условия его применения для повышения точности многоэлементного спектрального анализа. Выполненные экспериментальные и расчетные измерения массопереноса в канале дугового угольного электрода позволили разработать способы, улучшающие корреляцию между интенсивностью аналитических линий и линий сравнения при анализе проб переменного состава. Они сводятся к увеличению скорости испарения и выбору оптимального времени регистрации спектра. Увеличение скорости испарения достигается использованием электрода с уменьшенным теплоотводом и охлаждением дугового электрода потоком воздуха в горелке Сталлвуда. Следует отметить, что при определении фоновых концентраций в природных средах нельзя использовать другие способы ускорения парообразования, такие, как разбавление проб перед анализом различными реагентами для управления химическими реакциями в электроде, из-за опасности загрязнения и увеличения сигнала холостого опыта.

Выполненные измерения показали, что в принятых условиях анализа достигается большее сходство в поведении различных элементов в процессах испарения и массообмена в канале электрода, что сопровождается сближением градуировочных графиков, построенных с помощью стандартов на различных матрицах. Эффективность приемов проверялась путем анализа проб, изменение состава которых моделировало существенное изменение в протекании процессов формирования аналитического сигнала, и статистических расчетов по способу контурных эллипсов. При этом было показано, что влияние состава может быть снижено до уровня $S_r = 0,15—0,35$ [5].

Привлекались и другие способы контроля — анализ доступных стандартных образцов, использование литературных данных о содержании микроэлементов в чистых водах. Но главным способом, подтверждающим правильность результатов АЭ-анализа, было сопоставление их с результатами АА- и НА-метода. Особенно это относится к анализу объектов, для которых необходимо предварительное концентрирование упариванием или озолением (воды и гидробионты), в ходе которого возможны потери микроэлементов или заражения.

Эти способы озоления использовались нами при АЭ-анализе, как наименее подверженные загрязнению. Выполненные измерения и литературные данные подтверждают, что при правильном выполнении

Сравнение пределов обнаружения элементов при анализах природных вод (в мгк/л)

Элементы	Вода Байкала [2]	Методы определения					
		АЭ [6]		АА [12]		НА [13]	АЭ с ИСП [15]
		В сухом остатке, $\mu \cdot 10^{-4}\%$	В воде*	ПА	ЭТА		
Al	5—200	80	5,0	30	0,02	10	—
V	0,1—0,5	2	0,1	60	1,0	0,1	4
Cr	0,5—3,0	0,5	0,03	5	0,1	0,2	4
Mn	0,2—4,0	3,0	0,2	2	0,004	1	0,5
Fe	3,0—80	60	3	10	0,03	4	5
Co	0,02—0,1	0,9	0,04	10	0,05	0,001	4
Ni	0,1—1	1	0,06	10	0,1	2	—
Ag	0,02—0,1	0,2	0,01	2	0,002	0,005	—
Ba	3—20	30	3	—	—	6	—
Pb	0,4	1	0,06	10	0,02	—	30
Cu	0,9	0,7	0,04	2	0,02	—	3
Zn	3—13	—	—	1	0,001	—	2
Cd	—	—	—	1	0,001	—	2

* Для веса сухого остатка 58 мг/л.

Примечание. ПА — пламенная атомизация; ЭТА — электротермическая автоматизация; ИСП — индуктивно связанная плазма.

операций концентрирования они не вносят загрязнений, превышающих загрязнения в процессе АЭ-анализа концентратов, где величина сигнала для холостого опыта определяется прежде всего уровнем содержания элементов в особо чистых углях [7].

В связи с этим за холостой опыт мы приняли совокупность операций анализа, т.е. взятие навесок, разбавление проб рабочей смесью и спектрографирование. В качестве холостой пробы использовалась матрица градуировочных стандартов (смесь окиси кальция и хлорида натрия). Состав ее и условия фотометрирования линий элементов в спектре этой матрицы соответствуют составу и условиям для сухих остатков природных и сточных вод, а также для большинства сухих остатков биологических проб, содержащих в высоких концентрациях кальций. Пределы обнаружения, рассчитанные по 3σ -критерию, приведены в табл. 1. Пределы обнаружения в объектах анализа с меньшими содержаниями кальция обычно ниже указанных. Исключением являются такие объекты, как дымовые выбросы, налеты на поверхности промышленных труб, некоторые технологические продукты, для которых пределы обнаружения могут ухудшаться из-за влияния на величину I_{λ}/I_{ϕ} повышенных концентраций соединений железа. Но в указанных пробах содержание примесей, определяемых АЭ-методом, обычно выше, чем в сухих остатках вод, и требования к пределам обнаружения менее жестки.

Условия атомно-абсорбционного определения макро- и микроэлементов в объектах окружающей среды по методикам, применяемым

в Институте геохимии им. А.П. Виноградова, описаны в [12]. С использованием атомно-абсорбционных спектрометров моделей 403 и 503 фирмы Перкин-Элмер, пламенной и непламенной атомизации определяются Ca, Mg, Fe, Mn, Ti, Cu, Co, Ni, Cr, Zn в почвах и донных осадках, а также в природных и сточных водах. Перечень определяемых элементов и пределы обнаружения приведены в табл. 1.

Как следует из этих данных, в наиболее удобном объекте анализа — природных и сточных водах — возможно прямое определение только макрокомпонентов Mg, Ca, Fe, Mn. Применение электротермической атомизации позволяет снизить пределы обнаружения на 1—2 порядка. В природных водах становится возможным определение цинка и кадмия.

Матричный эффект в АА-методе проявляется прежде всего через неселективное поглощение, учет которого особенно важен при использовании непламенных атомизаторов, где источники помех еще недостаточно изучены. Минимизация неселективного поглощения может быть достигнута использованием модификаторов, оптимизацией аппаратных параметров и другими приемами, индивидуальными для каждого элемента и матрицы. Приемы, использованные в наших методах, описаны [12].

Опыт применения АА-метода при определении микроэлементов в различных природных средах позволяет считать, что ограничение метода для целей геохимического мониторинга связано с недостаточными пределами обнаружения его наиболее доступного варианта с пламенным возбуждением. В нашей методике пределы обнаружения Cr, Mn, Co, Ni, Cu составляют $(1-2) \cdot 10^{-3}\%$ для навески 0,5 г. Поэтому определение этих элементов возможно лишь в почвах и донных отложениях. Для других объектов требуется предварительное концентрирование, но при анализе концентратов — сухих остатков вод и биологических материалов — пределы обнаружения ухудшаются до $(1-2) \cdot 10^{-2}\%$ из-за уменьшения доступной аналитической навески, и определение микроэлементов в этих объектах затруднено. Из сказанного следует, что при геохимическом мониторинге таких элементов, как Co, Ni, Cr, Cu, Pb, в рациональной схеме анализа АА-метод можно использовать как контрольный, причем в сочетании пламенного и непламенного вариантов.

Следует обратить внимание также на большую сложность по сравнению с АЭ-методом объективной оценки пределов обнаружения микроэлементов, вследствие чего возникает опасность принять ложный сигнал за аналитический [7]. Связано это с тем, что при фотоэлектрической регистрации сигнала в АА-методе, если учет фона производится путем его дискриминации по одной пробе, значительная часть информации, необходимая для расчета предела обнаружения, теряется [11]. Влияние индивидуального состава проб на значение предела обнаружения при этом может полностью не учитываться.

Методом НА в воде, донных отложениях и биологических тканях нами определялись Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Sm, Ce, Eu, Yt, Hf, Hg, Th, V [10, 13].

Сравнение результатов АЭ и НА методов при анализе воды оз. Байкал (в мкг/л)

Элементы	АЭ		НА	
	\bar{C}	S	\bar{C}	S
V	0,51	0,07	0,43	0,14
Cr	0,15	0,12	0,46	0,38
Fe	11	8,0	12	9,6
Ag	0,035	0,014	0,032	0,017
Ba	4,6	1,9	10	2,8

В большинстве случаев использовался инструментальный НА-анализ, характеристики которого зависели от вида проб и условий анализа.

Возможности АЭ-, АА- и НА-метода и результаты межлабораторного контроля рассмотрим отдельно для разных объектов анализа — природных и сточных вод, донных отложений почв и гидробионтов.

Определение элементов в природных и сточных водах

Среди объектов окружающей среды наибольшие аналитические трудности вызывает определение микроэлементов в природных водах из-за чрезвычайно низких уровней содержания (<1 мкг/л). Вследствие этого в большинстве методов используется предварительное концентрирование элементов. Существуют различные схемы концентрирования, но все они неизбежно увеличивают число операций с пробой и вызывают опасность заражения или потерь элементов. Наиболее правильным способом концентрирования при анализе чистых природных вод, по нашему мнению, является упаривание до сухого остатка, так как этот способ может быть свободен от заражения. Полученные сухие остатки анализировались нами с использованием двух многоэлементных методов. В сухих остатках байкальской воды и водах притоков Байкала АЭ-методом определялись Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ag, Ba, Pb [2, 4]; НА-методом — Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Br, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Ib, Hf [3, 13]. С использованием АА-метода в водных пробах определялись Na, Mg, K, Ca (атомизация в пламени) и Zn (электротермическая атомизация). Кроме того, с целью контроля правильности АЭ-анализа в небольшом числе сухих остатков водных проб определялись Pb и Cu.

Для оценки возможностей АЭ- и НА-метода при определении отдельных элементов сравнивались пределы обнаружения и результаты, полученные при межлабораторном контроле. Так, для группы микроэлементов выполнены параллельные определения 10 проб сухих остатков воды оз. Байкал. В табл. 2 приведены установленные средние содержания \bar{C} и стандартные отклонения S . Полученные результаты свидетельствуют о достаточно хорошем совпадении средних содержаний для V, Fe, Ba и Ag. Для Cr результаты НА-метода завышены по сравнению с данными АЭ-анализа. Возможной причиной завышения

результатов НА-анализа может быть то обстоятельство, что определения выполняются на пределе обнаружения. При определении более высоких концентраций хрома в донных грунтах Байкала между результатами АЭ- и НА-метода не обнаружено систематического расхождения. Анализ данных табл. 2 и сопоставление установленных содержаний со средними концентрациями в воде Байкала и пределами обнаружения элементов АЭ и НА методами (см. рис.1) показывают, что Al, Cr, Mn, Ni, Ba более надежно определяются АЭ-методом, а Co — методом НА; V, Fe и Ag одинаково успешно определяются обоими методами. Возможности методов при анализе водных проб обобщены (рис. 1).

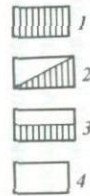
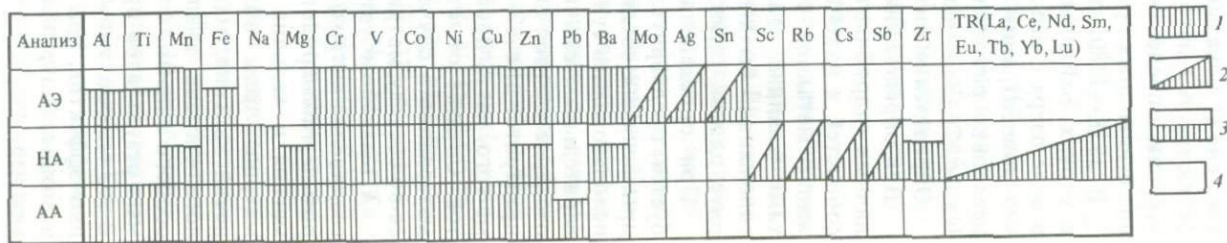
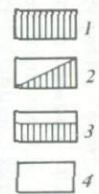
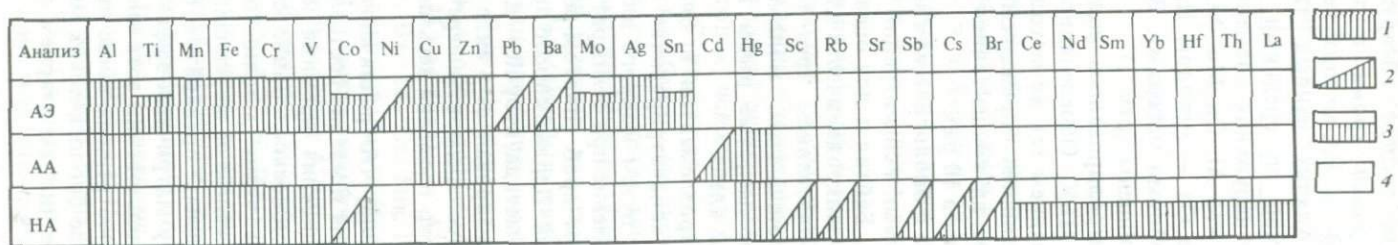
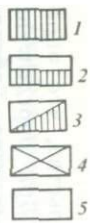
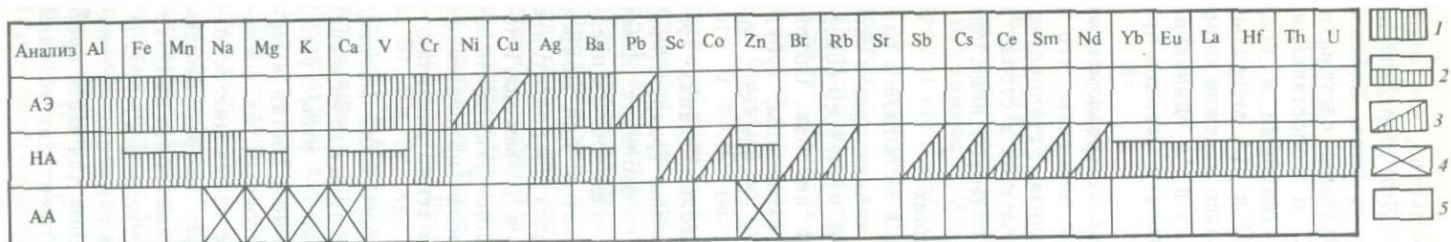
В 1978—1980 гг. контролировалось содержание микроэлементов в стоках Байкальского ЦБК. Определялись те же элементы, что и в воде озера с использованием тех же методов анализа. Установлено, что концентрация большинства определяемых элементов в стоках в несколько раз превышает их концентрации в байкальской воде, для Na, Sc, Cr, Ba — более чем в 10 раз.

Определение элементов в биологических материалах

Для определения фоновых концентраций тяжелых металлов в различных гидробионтах оз. Байкал и для оценки их индикаторных способностей к накоплению микроколичеств элементов изучалось содержание металлов с использованием трех методов анализа. Объектами анализа стали зоопланктон, моллюски, гаммариды, губки, голомянки, бычки и промысловые рыбы Байкала (омуль, сиг, хариус, плотва, щука, окунь, елец).

При определении микроэлементов в биологических тканях требуется предварительное концентрирование и удаление (разрушение) органических соединений путем мокрого или сухого озоления. Нами использовалось сухое озоление при температуре не выше 450°С с предварительным смачиванием проб спиртом-ректификатом или мокрое озоление азотной кислотой. Первый способ применялся при подготовке препаратов для АЭ- и НА-метода, второй — для АА- и НА-метода. Кроме того, часть проб анализировалась в виде воздушно-сухих препаратов. Следует отметить, что препараты перечисленных биологических материалов в случае сухого озоления весьма существенно различаются по составу матрицы.

АЭ-методом установлено, что различаются четыре вида матриц: соединения натрия, кальция и магния составляют матрицу золы мышц рыб и гаммаридов; соединения кремния и натрия — золы губок; магния и кальция — моллюсков. Наиболее сложный состав имеет матрица золы жаберной ткани моллюсков, состоящая из соединений кальция, магния, железа и марганца. Такое изменение основного состава анализируемых препаратов вызывает необходимость особого внимания к учету матричных эффектов и контролю получаемых результатов при использовании всех инструментальных методов. В АЭ-методе, кроме рассмотренных выше приемов снижения матричных эффектов, при анализе биологических материалов для части проб использовано разбавление чистым кварцем для оптимизации условий анализа.



В зольных препаратах АЭ-методом определялись Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Ba, Pb, [9, 10, 11].

АА-метод использовался при определении Cr, Cu, Zn, Cd, Hg и Pb в мышцах рыб. Применялось мокрое озоление. НА-методом в инструментальном варианте определялись Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Yb, Hf, Hg, Th, V в воздушно-сухих тканях рыб, моллюсков, губок и сухом веществе планктона. Дополнительно в варианте НА с мокрым озолением и концентрированием соосаждением на сульфиде висмута в мышцах и органах рыб определялись Cr, Fe, Co, Zn, Se, Cd, Sb, Hg.

Контроль результатов биологических проб представляет особые трудности из-за возможности потерь микроэлементов в процессе концентрирования и отсутствия стандартных образцов соответствующего состава. Особенно это относится к определению таких элементов, как свинец, цинк, медь, которые не только могут быть потеряны в процессе сухого озоления, но и содержатся в реагентах и воздухе. Поэтому часто величина холостого опыта при мокром озолении может изменяться, и правильный учет ее не всегда возможен. В связи с этим особый интерес представляет сравнение результатов, установленных разными методами анализа и с применением разных способов концентрирования.

Нами для проверки правильности определения Al, V, Cr, Mn, Pb, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Hg в части проб планктона, губок, моллюсков, тканей и органов рыб данные были получены разными методами анализа. Сопоставлением параллельных результатов установлено, что АЭ-методом надежно определяются Al, V, Cr, Mn, Fe, Ba, Cu, Zn, Ni, Pb; методом АА-анализа — Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Hg. В варианте с мокрым озолением НА-метод дал сопоставимые результаты с АА-методом только для Hg; прямой инструментальный НА анализ из указанного списка элементов при межлабораторном сравнении дает надежные результаты для Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn.

Возможность использования способа сухого озоления для подготовки биологических проб к АЭ-анализу подтверждается данными, полученными при определении Cr, Ni, Mn, Zn, Cu и Pb в губках и пробах мышц разных байкальских рыб. Пробы параллельно ана-

Рис. 1. Определение микроэлементов в чистых природных водах

Элемент определяется: 1 — в сухих остатках выпаривания с хорошими метрологическими характеристиками, правильность анализа подтверждена межлабораторным контролем; 2 — с большими погрешностями; 3 — одним из трех методов; 4 — анализ водных проб с хорошими характеристиками; 5 — данным методом не определяется

Рис. 2. Возможности методов при анализе биологических материалов

Элемент определяется: 1 — с хорошими метрологическими характеристиками (правильность результатов подтверждена межлабораторным контролем); 2 — уверенно определяется одним из трех методов; 3 — пределы обнаружения недостаточны при анализе отдельных видов проб; 4 — данным методом не определяется

Рис. 3. Определение элементов в почвах и донных грунтах

Элемент определяется: 1 — с хорошими метрологическими характеристиками (правильность анализа подтверждена межлабораторным контролем); 2 — одним из трех методов; 3 — с большими погрешностями; 4 — данным методом не определяется

Таблица 3

Сравнение результатов определения элементов в байкальских губках
(в мг/кг сухого вещества)

N пробы	Cr				Ni			Mn			Co		
	I	II	III	IV	II	III	IV	II	III	IV	I	III	IV
1	5,0	4,7	30	9,6	24	<10	20	16	22	30	0,47	<10	<1
2	4,9	11,3	30	9,5	32	<10	33	6,6	11	6,9	0,43	<10	<1
3	4,7	11,6	40	8,1	14	<10	20	22	34	29	0,67	<10	<1

Примечание. Анализ воздушно-сухих препаратов: I — НА, II — АА (ИЭМ); III — АА (Сибгеохи); анализ зольных препаратов: IV — АЭ.

Таблица 4

Сравнение результатов определения элементов в мышцах рыб
(в мг/кг сухого вещества)

N пробы	Zn		Cu		Pb	
	I	II	I	II	I	II
1	42	41	3,8	3,2	4,0	4,1
2	190	110	2,6	2,6	4,6	18,5
3	250	120	2,2	2,4	1,9	13,4
4	13	5	5,5	3,0	0,9	0,9
5	79	26	2,2	1,9	0,3	0,8
6	53	81	1,5	1,8	0,6	0,6
7	39	48	1,5	1,0	0,1	0,8
8	23	22	1,8	2,8	0,2	0,8
9	22	20	1,8	0,8	0,2	0,8
10	33	58	2,0	1,0	0,1	0,8

Содержание
в стандарт-
ном образце
[19]

37

4,0

—

Примечание. I — АЭ-анализ, сухое озоление; II — АА-анализ, мокрое озоление (ИЭМ).

лизировались АЭ-, НА- и АА-методом. Использовались разные способы озоления. Результаты, пересчитанные на содержание в воздушно-сухой пробе, представлены в табл. 3, 4. В табл. 4 для сравнения приводятся данные о содержании элементов в стандартном образце (мышцы рыб) [17]. Отсутствие систематического расхождения между результатами определения Cr, Ni, Mn и особенно Zn и Cu подтверждает, что сухое озоление не сопровождается заметными потерями микроэлементов. Большие расхождения результатов для свинца мы связываем с более высокими пределами обнаружения этого элемента при АА-методе.

Анализ межлабораторных определений с использованием трех методов приводит к выводу о том, что аналитические методики, основан-

Регрессионный анализ результатов определения элементов в глубоководных илах Байкала (в г/т)

Элементы	Содержание в иле	АЭ—АА			АЭ—НА		
		<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Pb	15	0,62	1,12	-1,9	—	—	—
Zn	100	0,71	0,72	25	—	—	—
Cr	100	0,72	1,21	-16	0,49	0,79	-6,9
Ni	75	0,83	0,84	1,3	0,60	0,67	17
Co	20	0,61	1,03	-2,9	0,82	0,82	-1,4
V	150	—	—	—	0,59	0,48	75
Mn	1200	—	—	—	0,52	0,80	250

ные на мокром озолении проб, имеют более высокие пределы обнаружения из-за практически неизбежных загрязнений, вносимых при химическом разложении биоматериалов. Кроме того, при концентрации элементов путем соосаждения на коллекторы (вариант НА с мокрым озолением) возможны потери за счет неполноты соосаждения.

На рис. 2 представлены данные, характеризующие возможности методов при анализе биологических материалов.

Определение элементов в почвах и донных отложениях

При анализе почв и донных отложений нами использовались два прямых многоэлементных метода — АЭ и НА. АЭ-методом определялось 15 элементов: Al, Ti, Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Ba, Pb; НА — Na, Mg, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Al, Ni, As, Rb, Sr, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta. С целью контроля в отдельных случаях использовался пламенный вариант АА-метода при определении Pb, Zn, Cr, Ni, Co, Al, Ti, Mn, Fe.

Из-за отсутствия операций концентрирования контроль правильности результатов представляет меньшие трудности по сравнению с анализом природных вод и биологических материалов. Кроме того, при анализе почв и донных отложений обычно имеется достаточное количество материала, что позволяет использовать разные варианты одного метода и сопоставлять результаты. В частности, характеристики АЭ-метода при определении элементов повышенной летучести — Zn, Ag, Ge, Mo, Sn — могут быть улучшены при замене в рабочей смеси угольного порошка природным кварцем или оксидом алюминия.

Контроль правильности выполнялся сравнением результатов 20—30 проб глубоководных грунтов Байкала, установленных АЭ-, АА- и НА-методом анализа. В табл. 5 представлены результаты регрессионного анализа — коэффициент корреляции и параметры уравнения регрессии $y=ax+b$. Здесь же указаны средние содержания элементов в илах Байкала.

Представленные результаты свидетельствуют об отсутствии систематических расхождений между данными разных методов. Из числа исследованных элементов большие расхождения установлены для V

при определении АЭ- и НА-методом. Общая характеристика возможностей методов приведена на рис. 3.

Опыт использования комплекса аналитических методов при изучении микроэлементов в природных средах и техногенных объектах с целью организации мониторинга показал, что сочетание методов позволяет использовать рациональную систему анализа различных по составу объектов и получать данные в широком диапазоне концентраций. Но основной проблемой остается совершенствование методов с целью снижения пределов обнаружения в связи с чрезвычайно низким уровнем содержания элементов в природных средах. Кроме того, для выявления методических и аналитических ошибок необходимо проведение специальных межлабораторных программ интеркалибрации, как и применение единой системы стандартных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобров В.А., Ветров В.А., Голдырев Г.С., Кузнецова А.И. Элементный состав глубоководных илов Байкала // Материалы докладов к VI Всесоюзному лимнологическому совещанию. Иркутск, 1985. С. 81—82.
2. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Базовые уровни содержания металлов в различных частях водной массы оз. Байкал // География и природ. ресурсы. 1983. N 3. С. 121—129.
3. Ветров В.А., Белова Н.И., Пословин А.Н. Применение нейтронно-активационного анализа внешней среды при составлении баланса микроэлементов в региональном масштабе оз. Байкал // Совещание по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1976. С. 196—200.
4. Ветров В.А., Кузнецова А.И., Хицкая Е.В. Металлы в водах притоков Байкала // География и природ. ресурсы. 1986. N 3. С. 88—94.
5. Кузнецова А.И., Моргулис Т.Е. Статистические методы подбора элементов сравнения при эмиссионном спектральном анализе порошковых проб в условиях матричного эффекта // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, N 9. С. 1557—1562.
6. Кузнецова А.И., Ветров В.А. Применение эмиссионного спектрального анализа для мониторинга фоновых уровней микроэлементов в Байкале // Новые методы спектрального анализа минерального сырья. Новосибирск: Наука, 1984. С. 56—59.
7. Кузнецова А.И. Эмиссионный спектральный анализ при изучении металлов в объектах окружающей среды // Геохимия техногенеза. Новосибирск: Наука, 1986. С. 130—142.
8. Кузнецова А.И., Ветров В.А., Корнакова Э.Ф. Возможности эмиссионного спектрального анализа при изучении накопления тяжелых металлов в пресноводных гидробионтах // Новые методы спектрального анализа минерального сырья. Новосибирск: Наука, 1984. С. 60—63.
9. Моргулис Т.Е., Кузнецова А.И., Райхбаум Я.Д. Спектральное определение металлов в сточных водах // Завод. лаб. 1977. Т. 43, N 4. С. 429—432.
10. Моргулис Т.Е., Кузнецова А.И., Райхбаум Я.Д. О критериях гомологичности при методе внутреннего стандарта в эмиссионном спектральном анализе порошковых проб // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 34, N 4. С. 598—603.
11. Огнева Э.Я., Огнев В.Р., Коротаева И.Я. Сравнительная оценка некоторых химико-спектральных способов определения золота в горных породах // Завод. лаб. 1985. Т. 51, N 6. С. 27—29.
12. Пройдакова О.А., Цыханский В.Д., Пахомова Н.Н. Атомно-абсорбционное определение макро- и микроэлементов в объектах окружающей среды // Геохимия техногенеза. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. Иркутск: ИГУ, 1985. Т. III. С. 91—95.
13. Резчиков В.И., Ветров В.А. Использование инструментального нейтронно-активного анализа для контроля микроэлементов в воде оз. Байкал // Тр. Научно-исследовательского Института ядерной физики. М.: Энергоатомиздат, 1983. Вып. 10. С. 39—42.

14. *Dulka J.J., Risby T.H.* Ultratrace metals in some environmental and biological system // *Anal. Chem.* 1976. Vol. 48. N 8. P. 640A—653A.
15. *de Galan L.* New direction in optical atomic spectrometry // *Ibid.* 1986. Vol. 58, N 9. P. 697A—707A.
16. *Keith L.H.* et al. Principles of environmental analysis // *Ibid.* 1983. Vol. 55. N 14. P. 2210—2218.
17. *Parr R.M.* Survey of currently available reference material for use in connection with the determination of trace elements in biological materials. IAEA (RL) 103, 1983.

УДК 550.556.314(571.1)

С.Л. Шварцев, Н.А. Ермашова, Н.М. Рассказов,
С.А. Юшков, А.Д. Назаров

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД В ЗОНЕ ТЕХНОГЕНЕЗА ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

“...На всей биосфере исчезают и изменяются старые виды поверхностных пластовых вод, вод почв и источников, создаются новые культурные воды...”

В.И. Вернадский

Важнейшей проблемой современности является охрана и защита окружающей среды от техногенного воздействия, в процессе которого происходит преобразование всех ее компонентов.

При все увеличивающейся потребности в изучении влияния человеческой деятельности на окружающую среду в последние годы появилось значительное число исследований, посвященных как общим вопросам техногенеза [3, 7], так и анализу техногенных изменений на конкретных объектах. Весьма показательным в этом отношении также проведение в г. Иркутске в 1985 г. I-го Всесоюзного совещания “Геохимия техногенеза”.

К настоящему времени разработаны основные принципы методики картирования техногенных изменений, проведен сравнительный анализ воздействия на окружающую среду промышленных предприятий различного типа, оценена техногенная миграция ряда элементов, т.е. в целом показаны региональные особенности техногенного геохимического воздействия на природную обстановку.

В.И. Вернадский, анализируя влияние человеческой деятельности на состав природных вод, писал, что человеческая культура есть такое же природное явление, как и все другие, и загрязнение вод человеческой деятельностью есть закономерное явление в истории вод — неизбежное, предустановленное ходом геологического времени. Он отмечал, что едва ли где так сильно чувствуется геохимическое влияние человечества, как в химическом составе вод суши [1].

Для условий юго-восточной части Западной Сибири вопросы охраны

подземных вод имеют особое значение в связи с расширением и интенсификацией ряда отраслей химической промышленности, освоением нефтегазовых месторождений, мелиорацией земель и рядом других процессов.

Выделяется четыре группы факторов по характеру основной доли преобразований состава природных вод. Это прежде всего промышленное производство, сельскохозяйственная обработка почв, разведка и разработка месторождений полезных ископаемых (нефти, торфа, нерудного сырья, воды), а также факторы непосредственной жизнедеятельности, всегда возникающие в процессе концентрации значительных масс людей на относительно небольших пространствах [10, 11].

Сочетание и интенсивность воздействия отмеченных факторов определяют вид и масштабы техногенных изменений природных вод. Второй стороной этого процесса является индивидуальный характер проявления степени загрязнения в водах различного геохимического облика. В этом отношении район исследований является весьма интересным, так как он расположен на стыке двух разнотипных геологических структур — Западно-Сибирской плиты и Саяно-Алтайской складчатой области, что определяет разнообразие гидрогеологических обстановок и химических типов природных вод.

В гидрогеологическом отношении большая часть исследуемой площади входит в Западно-Сибирский артезианский бассейн, меньшая — в Томь-Колыванскую складчатую зону. По типу гидрогеохимического разреза А.Д. Назаровым выделены следующие районы: Колывань-Томский, Киреевско-Чулымский, Кеть-Тымский, Васюган-Александровский [5]. Реакция подземных вод этих районов на техногенную нагрузку определяется комплексом факторов, главнейшими из которых являются тип загрязнителей, степень контакта подземных вод с источниками загрязнений и природный состав вод.

В первом районе, занимающем Томь-Яйское междуречье, наиболее обжитом и хозяйственно освоенном, во всем изученном разрезе (до 300 м) развиты пресные инфильтрационные гидрокарбонатные, преимущественно кальциевые, воды с азотным составом растворенных газов и повышенной концентрацией органических веществ (до 33 мг/л), железа и марганца. В речных долинах, служащих зонами разгрузки, водовмещающие отложения выходят на дневную поверхность, на водоразделах они перекрыты мощной (до 40—60 м) толщей суглинисто-глинистого состава. Физически связанные (поровые) воды, отжатые из этих пород, имеют несколько повышенную минерализацию и, как и свободные, обогащены железом и марганцем [9]. В зонах сульфидной минерализации эти воды становятся кислыми, сульфатно-железистыми рассолами с минерализацией до 166 г/л. Они содержат специфическую тионовую микрофлору, а концентрация $C_{орг}$ повышается до 570 мг/л.

В качестве основных факторов техногенеза в этой зоне выступают: сельскохозяйственное производство, использующее комплекс минеральных и органических удобрений и средств борьбы с вредителями растений, отходы животноводства и коммунального хозяйства, добыча подземных вод для питьевого водоснабжения, орошение, реже осушение переувлажненных земель и некоторые виды промышленного производ-

ства. Действие этих факторов зависит от степени гидрогеологической раскрытости территории. По имеющимся данным, сельскохозяйственное производство и применение на сельскохозяйственных полях орошения отходов животноводства, являясь региональными факторами, на состав подземных вод существенного влияния не оказывают, ибо последние надежно защищены повсеместно распространенным суглинисто-глинистым экраном зоны аэрации мощностью 10—30 м, а воды пород палеозоя — еще и глинами коры выветривания. В итоге ни в водах песчано-гравелистых образований, встречающихся в зоне аэрации, ни в более глубокозалегающих горизонтах следов органического, минерального или бактериального загрязнения пока не обнаружено.

В связанных водах, отжатых из пород приповерхностной части зоны аэрации, обнаружены пестициды и некоторые соединения нефтяного ряда. В районах шпалопропиточного производства связанные воды содержат повышенные количества креозота во всем слое глинистых пород (более 10 м) и начинают давать потоки рассеяния в реки.

На склонах водоразделов, где сосредоточена большая часть населения, на земной поверхности накапливаются отходы в виде свалок, прудов-накопителей, выгребных ям. Уменьшение под ними мощности и нарушение структуры зоны аэрации облегчают фильтрацию жидкой фазы этих септиков. В результате загрязняющие вещества попадают в зону аэрации и в поверхностные водотоки, вызывая накопление в них хлоридов, сульфатов, но особенно нитратов, органических веществ и болезнетворных микробов, что зафиксировано в колодцах и основных реках этого района.

Речные долины, врезааясь в образования палеозоя, являются зонами интенсивного питания подземных вод (особенно в верховьях) и столь же интенсивной их разгрузки. Воды рек вовлекаются в работу инфильтрационных водозаборов, заметно ухудшая их санитарно-гигиеническое состояние.

Максимальный уровень загрязнения на склонах водоразделов отмечается в зоне аэрации, воды которой в черте населенных пунктов эксплуатируются колодцами. Источниками загрязнения стали большей частью индивидуальные септики — отходы индивидуальных микроферм, удобрения и средства защиты, применяемые на приусадебных участках, а также прямое попадание через каптажные устройства при нарушении санитарных правил их эксплуатации. Интенсивная эксплуатация подземных вод этого района при ограниченных емкостных и естественных ресурсах привела к их истощению на участках сосредоточенного водоотбора (объекты агропромышленного комплекса, академгородок). Уровни снизились на несколько десятков метров, в результате чего часть водозаборов оказалась на грани выхода из строя, другие — работают с ограниченной производительностью. Кроме того, за счет аэрирования прискважинных зон и окисления сульфидов водовмещающих пород заметно изменился состав вод. Существенно возросли концентрации железа и сульфатов, а на водозаборах, работающих длительное время, отмечается переход железа из закисного состояния в окисное непосредственно в пласте. Качество питьевой воды заметно снизилось, что потребовало дополнительных затрат.

Таблица 1

Содержание элементов в снеге и дождевой воде за пределами
и в черте г. Томска (среднее по 15 пробам)

Место отбора проб	Элементы, мкг/л				
	Ti	Mn	Cr	Ni	Pb
Снег за чертой города	1,35	4,5	1,5	0,35	0,45
Снег в черте города	160,0	160,0	642	16,0	9,6
Дождевая вода за чертой города	6,0	100,0	—	0,1	3,0

Место отбора проб	Элементы, мкг/л				
	Cu	Zn	Ag	As	Sn
Снег за чертой города	0,45	1,00	0,006	45,5	0,35
Снег в черте города	9,6	32,1	0,1	8,7	1,6
Дождевая вода за чертой города	1,0	30,0	0,6	—	0,1

Следовательно, основные антропогенные изменения в пределах Томь-Яйского междуречья состоят в истощении ресурсов и изменении состава воды за счет ее интенсивной эксплуатации, вовлечения в эксплуатацию загрязненных речных вод и проникновения бытовых и животноводческих стоков в зону аэрации через каптажные сооружения или вблизи них. Сельскохозяйственное производство благодаря суглинисто-глинистому экрану на состав подземных вод в настоящее время влияния не оказывает.

Киреевско-Чулымский бассейн включает краевую, склоновую часть Западно-Сибирского артезианского бассейна. Это Обь-Томское и Томь-Чулымское междуречье, а также левобережье р. Чулым с притоками Яя, Кия, Четь. Разрез сложен песчано-глинистыми образованиями от четвертичного до юрского возраста. Гидрогеохимический разрез представлен гидрокарбонатными, сложного катионного состава водами с минерализацией 0,3—0,5 г/л, заключенными в образованиях четвертично-верхнемелового возраста. Далее они сменяются гидрокарбонатными натриевыми водами с минерализацией до 1 г/л, переходящими в хлоридные натриевые [4].

Этот район испытывает максимальную антропогенную нагрузку. Кроме факторов, свойственных предыдущему району, он подвержен влиянию промышленного и агропромышленного комплекса г. Томска. Оно осуществляется как непосредственной фильтрацией отходов в зону аэрации, так и через состав атмосферных осадков. В первом случае их воздействие локализовано зоной промышленных объектов и складирования их отходов. Атмосферные осадки, аккумулируя выбросы в атмосферу, распространяются на значительные расстояния и являются региональным загрязнителем. В связи с этим изучался их состав в черте города и на различном удалении от него (табл. 1).

Установлено возрастание в снеговой и дождевой воде по мере приближения к промышленным центрам ряда микрокомпонентов

(Ti, Mn, Cr, Ni, Pb и др.). Наиболее резко увеличивают концентрацию Cr, Ti, V, Ag. Растет также общая минерализация снеговой воды (от 70 до 534 мг/л) и содержание различных групп микроорганизмов. Подобные изменения фиксируются на расстоянии примерно до 20 км (перенос в виде твердых частиц). Слабые изменения состава снега обнаружены на удалении до 60 км, где, по-видимому, сказывается влияние переноса газовой фазы.

В дождевой воде по сравнению со снеговой содержание большинства элементов увеличивается примерно вдвое. Это отражается и на составе микроэлементов почв вокруг промышленных центров. В них увеличивается концентрация Cu, Mn, Cr, Zr, Zn, V, Ti и особенно As и Mo. Последние обнаружены в почвах только вблизи городов. Состав талых и дождевых вод существенно влияет и на подземные воды, особенно в зоне аэрации и грунтового горизонта. Степень этого влияния контролируется литологическим составом и мощностью зоны аэрации, и прежде всего почвенным слоем. Наиболее ярко оно обнаруживается в макрокомпонентном составе вод. Так, сульфатсодержащие воды пойменно-террасовых образований и ложбин стока, сложенных с поверхности супесями и песками, являются результатом интенсивной инфильтрации талых вод, загрязненных промышленными выбросами. Аналогичная картина в отношении аммония и нитратов характерна для левобережья р. Чулым, находящегося в зоне влияния воздушных выбросов азотперерабатывающих предприятий Кузбасса.

Разработка торфяных и нерудных месторождений, уменьшая мощность защитного поверхностного слоя, укорачивает пути фильтрации загрязненных вод. Аккумуляция в образовавшихся понижениях поверхностных стоков способствует длительному функционированию очагов загрязнения. Кроме того, оработка месторождений изменяет геохимическую обстановку с восстановительной (под торфяниками, глинами, суглинками) на окислительную, что вызывает перераспределение форм миграции многих компонентов, особенно органических веществ, железа и марганца. Интенсивная эксплуатация подземных вод, осуществляемая Томским водозабором на Обь-Томском междуречье в течение 12 лет, привела к изменению гидродинамической обстановки и состава вод продуктивного горизонта. Происходит истощение запасов вод перекрывающего грунтового горизонта, сопровождающееся осушением небольших озер и болот. Тем не менее в балансе вещества вынос превышает привнос, что обеспечило снижение минерализации и концентраций железа и марганца, наблюдавшиеся уже в первые годы работы водозабора [2]. Кроме того, уменьшение напоров эксплуатируемого горизонта вызвало возрастание нагрузок нижележащих вод, обладающих повышенными содержаниями хлора, что зафиксировано некоторыми скважинами.

Однако наибольшее влияние на геохимический облик вод и их санитарное состояние оказывает инфильтрация неочищенных коммунальных и животноводческих стоков и мелиоративные мероприятия. На водораздельных пространствах, защищенных суглинисто-глинистой зоной аэрации мощностью до 100 м, их влияние сказывается незначительно. Загрязнение вод здесь возможно только путем прямого

Таблица 2

Химический состав грунтовых вод отложений речных долин Обь-Томского междуречья (средний по 74 анализам)

Компоненты	Содержания элементов						Стандартное отклонение		Коэффициент вариации, %	
	фоновые воды (ф)			загрязненные воды (з)			ф	з	ф	з
	min	max	среднее	min	max	среднее				
Минерализация, г/л	0,14	0,42	0,27	0,15	0,63	0,35	0,08	0,15	32,1	42,4
HCO ₃ , мг/л	164,7	506,4	313,3	60	598	291,7	10,4	156,8	33,3	53,7
Cl ⁻ "	1,8	12,4	5,5	1,8	143,6	42,0	3,0	39,4	55,4	93,7
SO ₄ ²⁻ "	0,4	4,9	1,0	0	82,3	14,7	1,8	48,2	176,0	1845
NO ₃ ⁻ "	0	6,0	0,9	0	180	23,7	0,5	21,6	1094,0	4948
NH ₄ ⁺ "	0	1,8	0,5	0	0,9	0,2	0,6	0,3	115,5	254
Ca ²⁺ "	42,1	116,2	77,7	32,1	210,4	97,1	25,1	56,1	32,3	57,8
Na ⁺ + K ⁺ "	0,5	41,4	13,2	0,5	59,8	17,1	13,2	17,1	87,9	87,8
Mg ²⁺ "	0,6	24,3	11,6	3,7	26,8	11,7	7,4	6,3	63,7	53,7
CO ₂ (агр.) "	0	16,5	3,7	0	44,0	8,9	5,1	12,9	139	144
Перманганатная окисляемость	1,5	7,2	3,1	1,3	39,2	7,0	2,0	6,1	63,6	159
Ba, мкг/л	0	333	108,9	0	1088	483,2	99	524	91	414
Mn "	14,2	1232	342,1	0	2224	600	341	812	99	135
Ti "	0	85,5	15,3	0	172,8	30,3	17,1	36	207	277
Sb "	0	0	0	0	67	5,7	—	—	—	—
Cr "	0	0	0	0	2,1	1,9	—	—	—	—
Общая жесткость, мг-экв/л	2,6	7,8	4,8	2,6	11,7	5,8	1,6	2,9	32,6	50,7

попадания через каптажные сооружения. В речных долинах и древних ложбинах стока с минимальной зоной аэрации, нарушенной добычей нерудных полезных ископаемых и мелиоративными работами, и максимальной антропогенной нагрузкой изменения естественного состава вод носят массовый характер и отличаются значительной глубиной.

Даже в наиболее благополучном в санитарном отношении Обь-Томском междуречье (табл. 2) наблюдаются весьма существенные изменения макро- и микрокомпонентного состава вод. В максимальной мере изменения естественной обстановки отражаются на концентрации нитратов, сульфатов и хлоридов, достигающей соответственно 180, 82 и 14,4 мг/л, что в 8—25 раз выше фоновых. В 2—3 раза возрастает количество органических веществ, минерализация и жесткость вод, они становятся более агрессивными. Одновременно в 3—4 раза возрастает содержание микрокомпонентов, в первую очередь таких, как Mn, Ba, Ti, в меньшей мере — Pb, Zn, Sr, As. Появились компоненты, отсутствовавшие в фоновых водах, — Mo, Cr, Sb. Другая отличительная особенность техногенно измененных вод — высокая вариабельность распределения концентраций этих элементов. На 1—2 порядка увеличиваются стандартные отклонения и в 1,5—10 раз — коэффициенты вариации, что свидетельствует о локальности антропогенного воздействия и различной его интенсивности. Локализация обеспечивается прерывистым расположением источников заражения, выдержанностью направлений водных потоков и близостью дрен.

Несколько иная картина наблюдается в Кеть-Томском районе, охватывающем все правобережье р. Чулым и бассейны рек Кети и Тыма. Зона пресных вод в гидрогеохимическом разрезе района достигает мощности 1000 м, но уже на глубине 250—300 м они становятся гидрокарбонатными натриевыми и затем сменяются хлоридными натриевыми [4]. В верхней части разреза воды весьма слабо минерализованы (до 0,15 г/л на глубине 360 м). Основными особенностями района являются его гидрогеологическая раскрытость и высокая заболоченность, обеспечивающие возможность площадной инфильтрации загрязняющих веществ на значительные глубины и специфичность естественного состава вод (высокие содержания органических веществ).

Главными техногенными факторами района являются коммунальные и животноводческие стоки, лесоразработки и загрязненные атмосферные осадки. Действие последних наблюдается повсеместно и проявляется в повышенных содержаниях хлоридов натрия и некоторых микрокомпонентов. Лесоразработки с остающейся после них гниющей древесины являются дополнительным к болотным водам источником углеводородной и азотной органики, проникающей на значительные глубины. По этой причине в грунтовых водах водоразделов перманганатная окисляемость достигает 53 мг/л, а содержание аммония — 6 мг/л. Эти воды обладают высокой (до 53 мг/л) углекислотной агрессивностью. Очень часты в них нитраты, особенно вблизи болот — до 30 мг/л, сульфаты — до 17 мг/л при нулевых фоновых содержаниях, для них характерны и повышенные концентрации хлоридов (до 18 мг/л).

Однако наиболее глубокие изменения наблюдаются в составе вод образований речных долин, зона аэрации которых сложена песками и

супесями. Это долины рек Чулыма и Кети, где сосредоточено основное население района и все виды сельскохозяйственного производства. Сочетание максимальной антропогенной нагрузки с полной гидрогеологической раскрытостью привело к накоплению в водах нитратов до 700—800 мг/л и хлоридов до 660 мг/л против 2—5 мг/л в естественных условиях [4, 10, 11]. Сульфаты, практически не встречающиеся в водах естественного состава, здесь обнаруживаются в 80% проб в количестве до 200 мг/л и более. Перманганатная окисляемость достигает 76 мг/л, фенолы — сотых долей мг/л. В результате столь интенсивного антропогенного воздействия воды изменяют свой геохимический облик: из гидрокарбонатных кальциево-магниевого I типа (по О.А. Алекину) становятся хлоридно-нитратными либо нитратно-хлоридными подтипа III б (по Е.В. Посохову). О массовости этого явления свидетельствует тот факт, что к этому подтипу относится 40—60% исследованных проб воды.

Уровень и широкое развитие геохимически измененных вод указывает на то, что основную роль в техногенезе играют не комплекс и распространение источников загрязнения, а степень естественной защищенности подземных вод, т.е. состав и мощность пород зоны аэрации.

В разрезе Васюган-Александровского района, занимающего левобережье р. Оби, преобладают морские образования, и лишь верхняя часть представлена породами континентального генезиса, содержащими пресные гидрокарбонатные преимущественно кальциевые воды с минерализацией до 0,5 г/л. На юге левобережья, в бассейне р. Чаи, зона пресных гидрокарбонатных натриевых вод с минерализацией до 0,7 г/л охватывает и морские образования верхнего мела. Мощность этой зоны от бассейна р. Чаи к бассейну р. Васюган уменьшается от 500 до 150 м. Далее вниз по разрезу она сменяется зоной хлоридных натриевых и затем хлоридных кальциевых вод с минерализацией до 80 г/л.

Важнейшие природные особенности района — невыдержанность мощности и состава пород зоны аэрации, определившие различную степень контакта подземных вод с поверхностными техногенными источниками, и максимальная для всей территории заболоченность. Среди источников загрязнения появляются новые, не свойственные другим районам, которые связаны с добычей и транспортировкой нефти и которые вызывают изменения не только на земной поверхности, но и в земных недрах, особенно в глубоко залегающих продуктивных горизонтах. Подземные воды южных водоразделов благодаря суглинистой зоне аэрации мощностью до 40 м защищены от проникновения загрязняющих веществ, в том числе болотных вод. На левобережье р. Васюган зона аэрации ослаблена из-за присутствия в ее составе супесей и многочисленных разработках месторождений нерудного сырья, связанных с освоением нефтяных месторождений и транспортным строительством.

Речные долины большей частью сложены песками на всю мощность. Этот факт в сочетании с высокой заболоченностью поверхности, концентрированием здесь населения, сельского хозяйства и большей

Уровень загрязнения грунтовых вод образований речных долин
Васюган-Александровского региона
(средний по 88 анализам)

Компоненты	Зона аэрации — пески, супеси			
	Речные долины		Тобольская свита	
	колодцы	скв., родники	колодцы	скв., родники
Минерализация, г/л	<u>0,83</u>	<u>0,2</u>	<u>0,58</u>	<u>0,62</u>
	0,22	0,07	0,24	0,36
Cl ⁻ , мг/л	<u>204,6</u>	<u>26,6</u>	<u>306,7</u>	<u>120,6</u>
	5	6	6	6
SO ₄ ²⁻ "	<u>84,6</u>	<u>181,0</u>	<u>185,2</u>	<u>67,6</u>
	8,2	9,1	4,1	7,4
NO ₃ ⁻ "	<u>400</u>	<u>55</u>	<u>390</u>	<u>11</u>
	6	6	6	4
Окисляемость, "	<u>62</u>	<u>63</u>	<u>50</u>	<u>32</u>
	6	6	6	6

Компоненты	Зона аэрации — глины, суглинки			
	Речные долины		Тобольская свита	
	колодцы	скв., родники	колодцы	скв., родники
Минерализация, г/л	<u>1,3</u>	<u>0,65</u>	<u>0,60</u>	<u>0,76</u>
	0,48	0,38	0,54	0,65
Cl ⁻ , мг/л	<u>656</u>	<u>154,2</u>	<u>159,6</u>	<u>88,6</u>
	8,2	6,4	6,4	7,8
SO ₄ ²⁻ "	<u>115,5</u>	<u>44,4</u>	<u>71,6</u>	<u>155,1</u>
	7,4	6,6	3,7	7,8
NO ₃ ⁻ "	<u>180</u>	<u>30</u>	<u>75</u>	<u>20</u>
	5	1	2	6
Окисляемость, "	<u>20</u>	<u>19,2</u>	<u>43</u>	<u>17</u>
	6	6	6	6

Примечание. Приведены максимальные содержания элементов: в числителе — в техногенно измененных водах, в знаменателе — в фоновых водах.

части промышленности обуславливает максимальный уровень загрязнения грунтовых вод (табл. 3). Так, в черте населенных пунктов в долинах рек Васюган и Парабель воды верхней части пойменно-террасового комплекса и залегающих под ними образований средне-четвертичного возраста, эксплуатируемые колодцами, содержат хлоридов до 307 мг/л, органических веществ до 62 мг/л, что в 40—15 раз выше их содержаний в естественных условиях. Сульфатов и нитратов, отсутствующих в природных водах, здесь содержится соответственно до 185 и 400 мг/л, а минерализация увеличивается в 2—5 раз

и достигает 0,83 г/л. В то же время в подошвенной части, эксплуатируемой скважинами, уровень загрязнения этими компонентами снижается в 6—7, а нитратами — до 35 раз. В речных долинах, сложенных с поверхности суглинками, также в максимальной мере загрязнена верхняя часть горизонта в местах эксплуатации колодцами. Уровень хлоридного и общесолевого загрязнения в них является максимальным для всего района и достигает соответственно 656 мг/л и 1,34 г/л, что в 1,5—2 раза выше, чем в раскрытых районах. Скважинная эксплуатация обеспечивает снижение концентраций загрязняющих компонентов в 2—6 раз.

В формировании состава вод подстилающих (без водоупора) отложений наблюдаются те же закономерности, что и в раскрытых районах. Эксплуатация колодцами с их свободным и широким контактом с дневной поверхностью обеспечивает максимальное накопление загрязняющих компонентов, по концентрациям равное или даже превышающее уровень вышележащих вод террасового комплекса. Скважинная эксплуатация почти повсеместно снижает поступление загрязняющих ингредиентов (кроме сульфатов в некоторых случаях).

Следовательно, в масштабах преобразования геохимического облика вод и его пространственной приуроченности основную роль играют не плотность и вид техногенной нагрузки, а степень естественной защищенности подземных вод и система их эксплуатации. Именно с последним связаны единичные случаи нитратного загрязнения (до 65 мг/л) вод образований верхнего олигоцена, залегающих на глубинах около 100 м. В целом же антропогенные изменения состава подземных вод, обеспеченные действием поверхностных источников, глубже грунтовых вод не распространяются. Исключение составляют изменения, вызванные разработкой нефтяных месторождений, которая осуществляется в северо-западной части Васюган-Александровской гидрогеохимической области. Здесь техногенные изменения природной обстановки распространяются до глубин около 3000 метров, охватывая все водоносные горизонты гидрогеологического разреза.

Устанавливается различная степень преобразования гидродинамической обстановки и природного химического состава подземных вод в зависимости от стадии разработки месторождений углеводородов [6]. Наибольшую техногенную нагрузку и степень изменения природных параметров среды испытывают районы разработки месторождений Нижневартовского свода, в пределах которого эксплуатируется наиболее крупное в области Советско-Соснинское месторождение. Затем по степени уменьшения нагрузки располагаются Каймысовский, Александровский и Пудинский районы. В процессе нефтедобычи происходит формирование депрессионных воронок в пределах точечных питьевых водозаборов, а также водозаборов, эксплуатирующих водоносный комплекс апт-сеноманских отложений, воды которого используются для закачки в пласт с целью поддержания пластового давления. Размеры депрессионных воронок вследствие одновременной работы групповых водозаборов достигают 40—50 км [6].

В пределах продуктивных пластов формируются депрессионно-репрессионные гидродинамические системы сложной конфигурации.

Весьма контрастно изменяется также химический состав природных вод. В поверхностных и подземных водах олигоцен-четвертичного возраста наблюдается увеличение минерализации и содержания органических веществ нефтяного ряда, фиксируемого по высокой интенсивности развития микроорганизмов, окисляющих фенол, бензол, толуол и высшие углеводороды (до 135—350 баллов).

Наиболее контрастные изменения наблюдаются в химическом составе вод продуктивных горизонтов. В природных условиях воды пластов меловых отложений характеризуются существенно хлоридно-натриевым и кальциево-натриевым составом, слабокислой реакцией среды, общей минерализацией 18—25 мг/л, восстановительной обстановкой и метановым составом газов. Воды продуктивных горизонтов юрского возраста по основным характеристикам близки водам меловых пластов, но отличаются более высокой минерализацией (до 40—50 г/л), повышенным содержанием водорода и углекислоты.

Для заводнения продуктивных пластов используются воды аптеноманских отложений, а также поверхностные озерно-болотные и речные. Общим процессом изменения состава пластовых вод в ходе разработки является снижение их минерализации, которое наиболее контрастно при заводнении поверхностными водами. Изменение содержаний компонентов химического состава подчиняется закону прямопропорционального смешения, исключением являются компоненты карбонатной системы. При этом наблюдается повышение рН вод до 8,5—9,0. Одновременно происходит изменение окислительно-восстановительной обстановки, значения окислительно-восстановительного потенциала повышаются до +180÷200 мВ.

Весьма характерным моментом является преобразование состава микробиоценозов пластовых вод и резкое изменение интенсивности их развития. Возрастают некоторые физиологические группы микроорганизмов, жизнедеятельность которых в естественных условиях угнетена. В техногенный этап происходит изменение внешних факторов, что, в частности, приводит к интенсификации развития сульфатредуцирующих бактерий до 10^8 клеток в 1 мл воды. Зоны распространения техногенных сульфатредуцирующих биоценозов охватывают значительные площади и способствуют появлению в водах сероводорода в количестве 0,1—1,5 мг/л (до 10—18 мг/л).

Другим важнейшим процессом является преобразование системы вода—порода—нефть, растворение веществ и их осаждение на техногенных геохимических барьерах [8]. Для рассматриваемого региона преобладающим является преобразование алюмосиликатных минералов, растворение кварца, а также новообразование карбонатов кальция, магния и железа. Последние выводят из раствора, помимо основных элементов состава, широкий круг микрокомпонентов: Zn, Mn, Ba и др. [12].

В этом случае техногенное изменение подземных вод действует как фактор не только загрязнения, но и ухудшения условий эксплуатации нефтегазовых месторождений, увеличения затрат на капитальные вложения, ухудшения товарных качеств нефти и соответственно удорожания технологии ее переработки.

На заключительных стадиях разработки нефтегазовых месторождений наблюдаются наиболее контрастные техногенные изменения природных вод. Это связано со следующими причинами: 1) в оборот системы поддержания пластового давления вовлекается огромное количество добытых вместе с нефтью так называемых попутных (подтоварных) вод; 2) широко используются методы интенсификации процессов нефтеотдачи путем закачки в пласты активных химических соединений сложного состава; 3) интенсивно применяются методы противосолевой и противокоррозионной борьбы путем обработок пластов кислотами, ингибиторами, формалином, бихроматом калия и другими реагентами. Все это приводит к появлению резких аномалий в химическом составе вод как в пластовых условиях глубоких горизонтов, так и в поверхностных водах в местах хранения, подготовки и транспортировки химических реагентов. Характер и интенсивность этих аномалий на настоящий момент исследованы весьма слабо, трудно прогнозируемы и предсказуемы.

Таким образом, рассматриваемый регион характеризуется большим разнообразием природных обстановок и видов техногенного воздействия, которые в наибольшей мере проявляются в поверхностных водах и водах олигоцен-четвертичного водоносного комплекса. На относительно ограниченных участках в районах нефтедобычи техногенное влияние распространяется по всему гидрогеологическому разрезу до глубин 3000 м.

Основные техногенные изменения вод верхнего гидрогеологического комплекса состоят в следующем: 1) преимущественная локализация максимальных преобразований вод характерна для речных долин, что связано с сосредоточенностью здесь населения и хозяйственной деятельности; 2) характер и уровень техногенных преобразований определяются плотностью и видами техногенной нагрузки и контролируются литологическим составом и мощностью зоны аэрации; 3) загрязнение носит прерывистый в пространстве характер и приурочивается в основном к населенным пунктам, а в густонаселенных районах с открытым уровнем грунтовых вод оно является площадным; 4) эксплуатация подземных вод колодцами повсеместно обеспечивает более высокий уровень загрязнения по сравнению со скважиной их добычей; 5) основными, повсеместно распространенными техногенными компонентами являются нитраты, хлориды, сульфаты, органические вещества, некоторые микрокомпоненты, жесткость и минерализация, превышающие ПДК для питьевых вод (до 18 раз по нитратам); 6) широкое распространение вод подтипа III б, свидетельствующее о максимальной степени техногенного преобразования их природного геохимического облика и весьма высокой плотности техногенной нагрузки; 7) приуроченность максимально измененных вод к населенным пунктам, однозначно указывающая на основные источники их загрязнения (бытовые и животноводческие стоки и удобрения), которые по отношению к речным долинам являются региональными факторами; 8) водораздельные таежные заболоченные пространства со слабым и односторонним хозяйственным освоением находятся под

влиянием в основном региональных факторов, обуславливающих загрязнение вод преимущественно органическими веществами.

Техногенное влияние на воды глубоких горизонтов весьма специфично, что выражается: 1) в интенсивном массопереносе химических элементов между верхней и нижней гидрогеологическими зонами, причем масштабы процесса измеряются десятками тысяч солей в год; 2) в активном развитии техногенных биоценозов, прежде всего сульфатредуцирующих; 3) в тесной связи техногенных изменений вод с общими преобразованиями системы вода—порода—нефть; 4) в проявлении отрицательных эффектов техногенеза не только в виде загрязнения пресных вод, но и в усложнении и резком удорожании процессов добычи и переработки углеводородного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И. История природных вод // Избр. соч. Т. IV. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
2. Герасимов В.Я., Ермашова Н.А., Афонин В.А., Шварцева Н.М. Опыт эксплуатации Томского месторождения пресных подземных вод // Тез. докл. IX совещ. по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. Иркутск; Петропавловск-Камчатский, 1979. С. 49—50.
3. Глазовский Н.Ф. Техногенные потоки в биосфере // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных систем. М.: Наука, 1982. С. 7—28.
4. Ермашова Н.А. Гидрогеохимия зоны активного водообмена юго-востока Западной Сибири // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Западно-Сибирской плиты и ее складчатого обрамления. Тюмень, 1983. С. 187—189.
5. Назаров А.Д. Гидрогеологические условия нефтегазоносных районов Томской области: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 1872. 18 с.
6. Назаров А.Д. и др. Особенности и стабильность преобразования гидрогеологических условий при разработке нефтяных месторождений (на примере юго-восточной части Западной Сибири) // Докл. Всесоюз. науч. конф. "Охрана геол. среды от отриц. возд. предпр. горнодоб. профиля". М.: Изд-во МГУ, 1984. С. 98—102.
7. Плотников Н.И., Карцев А.А. К проблеме техногенных изменений окружающей среды // Сов. геология. 1984. N 4. С. 102—108.
8. Шварцев С.Л., Юшков С.А., Назаров А.Д. Условия и особенности миграции химических элементов в гидрогеохимических средах зоны разработки нефтегазовых месторождений юго-восточной части Западной Сибири // Материалы I Всесоюз. совещ. "Геохимия техногенеза". Иркутск, 1985. Т. II. С. 95—98.
9. Шварцев С.Л., Рассказов Н.М., Коробейникова Е.С., Янковский В.В. К вопросу о геохимии связанных вод зоны техногенеза: (На примере различных природных систем юго-востока Западной Сибири) // Там же. С. 122—125.
10. Шварцева Н.М., Ермашова Н.А., Бычков В.Я. Геохимические особенности подземных вод юго-восточной части Западно-Сибирской низменности в связи с проблемой их освоения и охраны // Тез. докл. 2-го Междунар. симпоз. по геохимии природ. вод. Ростов-на-Дону, 1982. С. 271—272.
11. Шварцева Н.М., Ермашова Н.А., Бычков В.Я. Техногенное влияние на подземные воды юга Западно-Сибирской низменности в связи с ее освоением // Тез. докл. X Всесоюз. совещ. по подзем. водам Востока СССР. Иркутск, 1982. Ч. II. С. 91.
12. Юшков С.А. Анализ термодинамического равновесия подземных вод с горными породами нефтегазоносных комплексов юго-восточной части Западно-Сибирского артезианского бассейна: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 1985. 21 с.

М. Н. Васина, Б. И. Писарский

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АНГАРСКОЙ ЖЕЛЕЗОРУДНОЙ ПРОВИНЦИИ И ПРОГНОЗ ИХ ИЗМЕНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА

Ангарская железорудная провинция находится на юге Сибирской платформы на стыке Ангаро-Ленского и Тунгусского артезианских бассейнов. Гидрографическая сеть в ее пределах представлена реками бассейнов Ангары, Катанги и Нижней Тунгуски. Геологический разрез территории региона представлен двумя структурными ярусами. Нижний — кристаллический фундамент платформы архей-протерозойского возраста — разбит разрывными нарушениями на крупные блоки, и верхний — осадочный чехол палеозой-мезозойского возраста — сложен породами терригенных, карбонатных и галогенно-сульфатных формаций.

Поверхность фундамента слабо наклонена к северо-западу, в сторону Тунгусской синеклизы. На фоне общего моноклиального погружения выделяется целый ряд структурных элементов более высоких порядков (Мурская впадина, Чукшинский хребет, Коршуновская флексуорообразная антиклиналь, непская и ангарская системы антиклинальных структур, северо-западная ветвь дислокаций Ангаро-Илимского района и др., а также узлы пересечения двух зон глубинных разломов субмеридионального и субширотного простирания. В северо-северо-западном направлении уменьшается и эрозионный срез: на юге провинции он достигает 0,8—1,2 км и на поверхности обнажаются кембрийские породы, к северо-северо-востоку наблюдается мощная толща верхнепалеозойских и мезозойских отложений, а эрозионный срез не превышает 0,2—0,4 км (Л. Г. Страхов, 1978 г.).

Железорудные месторождения Ангарской провинции локализируются в краевых частях Тунгусской синеклизы, в зонах глубинных разломов: юго-западной Норильской и юго-восточной Ангаро-Вилуйской, выраженных на поверхности развитием трапповых интрузий. Рудоконтролирующими структурами месторождений служат вулканические трубки, кальдеры, вулканотектонические купола, заполненные туфами, туфобрекчиями с дайками и штоками долеритов, магнетитовыми рудами и скарнами и расположенные среди палеозойских пород. Рудные тела имеют столбообразную форму со сложными очертаниями, на некоторых месторождениях сочетающуюся с пластообразными, штокообразными скоплениями руд, а также так называемыми горизонтальными залежами. Несмотря на однотипность и подобие месторождений, для каждого рудного узла характерны специфические минералого-геохимические, генетические и структурно-стратиграфические особенности, контролирующие гидрогеологические условия и гидрогеохимический

разрез района, что определяет реакцию геологической среды на техногенные воздействия.

Гидрогеологические условия региона типичны для крупного, сложного артезианского бассейна. Подземные воды содержатся практически в отложениях всех геологических формаций. Водообильность пород зависит от глубины их залегания, коллекторских свойств, условий дренирования и тектонической обстановки. Особенностью гидрогеологического разреза является наличие регионального водоупора в верхнекембрийских отложениях, разделяющего две гидрогеохимические зоны: верхнюю — пресных — и нижнюю — минерализованных вод. Мощность зоны пресных вод зависит от глубины эрозионного вреза и положения регионального водоупора. На юге провинции, где он выходит на поверхность, мощность верхней зоны составляет до 20—30 м (Коршунская группа месторождений). К северу и северо-западу с погружением водоупора вышележащие осадочные отложения (преимущественно терригенных формаций) занимают значительную часть разреза и глубина залегания нижней границы зоны пресных вод опускается до 200—300 м, иногда до 400—500 м (Нерюндинско-Капаевский и Нижне-Тунгусский рудные районы). Исключение составляют участки распространения пород братской свиты, в составе которых имеются включения гипса и ангидрита, а подземные воды имеют более высокую минерализацию, чем выше- и нижележащие водоносные горизонты (Рудногорская группа месторождений, Октябрьское месторождение). По химическому составу воды верхней зоны гидрокарбонатные кальциевые, магниевые и натриевые с минерализацией до 0,8 г/л.

Чтобы представить роль регионального водоупора в формировании техногенного гидрогеохимического разреза при освоении месторождений, необходимо остановиться на его строении. Это толща красноцветных терригенно-карбонатных пород верхоленской свиты среднего—верхнего кембрия. Мощность свиты изменяется от 150—400 м на север—северо-востоке до 850 м на юго-западе и западе провинции (месторождение Октябрьское). Верхоленская толща подразделяется на три подсвиты: нижнюю — гипсово-карбонатно-аргиллитовую, среднюю — песчаниковую, верхнюю — песчано-мергелисто-известняковую. Породы характеризуются интенсивной загипсованностью и распространением ангидритов, особенно в нижней подсвите.

Основная часть разреза (примерно 55—70%) сложена аргиллитами, алевролитами, мергелями, представляющими водоупорные слои, чередующихся с невыдержанными по площади прослоями песчаников, содержащих несколько водоносных горизонтов с напорными водами. Фильтрационные свойства последних изменяются с глубиной. В верхних интервалах разреза они более проницаемы и содержат значительные объемы воды, с глубиной водообильность их изменяется.

Химический состав вод, содержащихся в толще верхоленских отложений, также изменяется по вертикали. В верхней части разреза до глубины 100—150 м воды гидрокарбонатно-сульфатные магниевые-кальциевые с минерализацией 1—3 г/л. Ниже возрастает содержание хлора, на глубине 300—400 м вода приобретает хлоридно-сульфатный

и сульфатно-хлоридный состав с преобладанием натрия среди катионов, а минерализация воды возрастает до 3—10 г/л. В основании разреза верхоленской свиты последняя достигает 20 г/л и более, а состав становится хлоридным натриевым (Коршуновское месторождение). Повышение содержания хлора и натрия происходит за счет подтока рассолов из глубоких горизонтов. Подземные воды верхоленской толщи представляют промежуточную зону между пресными гидрокарбонатными кальциевыми и минерализованными хлоридными натриевыми.

Для отложений верхоленской свиты характерна и горизонтальная литолого-фациальная изменчивость. Так, в северных районах (Нерюндинско-Капаевский район) в составе толщи широко развиты доломиты и доломитизированные породы, на западе (Октябрьское месторождение) эта толща представлена водоупорными глинистыми породами, интенсивно загипсованными. В районе Тагарской группы месторождений аналогом верхоленской свиты является эвенкийская, также преимущественно глинистого состава. На обширной территории провинции региональный водоупор занимает различное гипсометрическое положение и залегает на разной глубине от поверхности земли. Ограниченно он распространен на поверхности земли в районе Коршуновской группы, где он обнажается в бортах долин рек, в районе Рудногорского месторождения — в ядре литвинцевской антиклинали, Непско-Гаженских — в ядрах непских складок. К северу и западу он погружается под ордовикские отложения на глубины 500—600 м (Нерюндинско-Капаевская группа) и даже до 500—1500 м (Октябрьское месторождение). В местах выхода на поверхность отмечается повышенная обводненность отложений верхоленской свиты, связанная с экзогенной трещиноватостью, и наблюдаются многочисленные родники с различным дебитом (0,5—35 л/сек) и минерализованными водами, но там, где они залегают на глубине, эти породы выполняют роль водоупора, отделяя подземный сток, формирующийся в вышележащей толще от нижезалегающих минерализованных вод (Нерюндинская группа, Октябрьское месторождение).

Нижняя зона минерализованных вод и рассолов захватывает отложения литвинцевской и ангарской свит нижнего кембрия, залегающие на больших глубинах, и только в положительных структурах (валах, поднятиях, складках), а также зонах глубинных разломов соленые воды и рассолы встречаются неглубоко или достигают поверхности. В долинах рек, пересекающих такие структуры (Чула, Непа, Гаженка, Илим, Ангара и др.) наблюдаются родники с солеными водами.

Гидрогеохимический разрез каждого рудного узла и отдельных месторождений определяется также литолого-фациальными и минералого-геохимическими особенностями водовмещающих толщ. В зависимости от этого будет формироваться и техногенная гидрогеохимическая обстановка. Например, в Ангаро-Катском и Непско-Гаженском районах, где развиты мощные толщи вулканогенно-осадочных отложений, затронутых активной цеолитизацией, воздействие техногенеза приведет к разрушению пород и обогащению подземных вод натрием, алюминием, барием. Сульфатизация пород на Рудногорском и рудо-

вмещающих скарнов на Октябрьском месторождениях вызовет обогащение подземных вод сульфатами и тяжелыми металлами. Широкое развитие древних кор выветривания на Тагарской площади предопределяет поступление в воды железа, алюминия, а неглубокое залегание рассолоносных толщ на непско-гаженской площади — обогащение вод сероводородом, калием, бором. В естественных условиях перечисленные элементы в подземных водах обычно отсутствуют. Таким образом, в пределах провинции имеются потенциальные возможности формирования специфических гидрогеохимических разрезов в различных рудных районах.

Источником преобразования гидрогеохимического разреза станут и чисто техногенные воздействия. В качестве примера можно привести Коршуновское месторождение, которое эксплуатируется уже более 20 лет. Начиная с 1967 г. месторождение отрабатывается с опережающим водопонижением, так как выемка пород и руд производилась ниже поверхности основного водоносного горизонта в усть-кутских терригенно-карбонатных отложениях. В результате снижения уровня на участках, где ложе р. Коршунихи, протекающей через месторождение, находится в этих породах, начались потери ее стока, попадающего прямо в систему водопонижения. Таким образом, поверхностные воды стали интенсивно питать основной водоносный горизонт, куда вместе с водой поступают взвешенные вещества и соединения азота.

Загрязнение р. Коршунихи возникло в самом начале заполнения хвостохранилища, расположенного в ее правом борту, в ложе руч. Сухой Лог в трещиноватых закарстованных известняках нижнего ордовика. Фильтрация вначале была настолько интенсивной, что практически вся вода, которая поступала с пульпой с фабрики, уходила в недра, фильтруясь в правом борту р. Коршунихи выше и ниже устья руч. Сухой Лог, попадала в скважины системы водопонижения. С водой уходила мелкая фракция пульпы, тяжелые металлы, соединения азота. Таким образом, источником загрязнения поверхностных и подземных вод стало хвостохранилище, поставлявшее вышеперечисленные ингредиенты загрязнения.

Вторым источником загрязнения подземных вод является сам карьер, где происходят взрывы для дробления пород и руд и накопление на дне его и в дренажной траншее соединений азота. В карьере работает погрузочный и доставляющий транспорт, использующий нефтепродукты, остатки которых также поступают на обнаженную поверхность рудного поля и далее в подземные воды.

Источником тяжелых металлов являются также породы, складированные в отвалы. На поверхности они разрушаются, нарушаются химические связи в минералах, освобождаются комплексы, которые в приповерхностных условиях приобретают подвижность и также поступают в водоносные горизонты.

Существенное значение имеет наличие на территории провинции высокотемпературной многолетней мерзлоты, границы которой могут изменяться в зависимости от характера воздействия на нее. Так, например, в отвалах, заложенных на мерзлом основании, начинается

промерзание и формирование линз мерзлых пород, выступающих на пути фильтрационных потоков в роли барражей, изменяющих их направление, а также водоупоров, создающих локальные напоры подземных вод; утепляющее же воздействие создаваемых инфраструктур приводит к деградации мерзлоты и изменениям физико-химических свойств пород и характера их взаимодействия с подземными водами, к криогенной метаморфизации последних (Коршуновское месторождение).

Поставщиком тяжелых металлов, сульфатов и других ингредиентов является промышленный сток от ТЭЦ, работающей на тулунских углях, содержащих сульфиды. Жилая зона, а также сопровождающие ее службы, (заводы пищевой промышленности, станция Коршуниха) сбрасывают свои отходы в р. Коршунику, загрязняя таким образом и подземные воды. Все это искусственные источники загрязнения. Но весьма серьезную угрозу поверхностным и пресным подземным водам несут рассолы из нижней зоны минерализованных вод. И хотя карьером они еще не достигнуты, система водопонижения привлекает их в карьерный водоотлив, где они смешиваются с пресными высококачественными водами и сбрасываются в р. Коршунику, загрязняют ее и воды первого от поверхности водоносного горизонта в усть-кутских отложениях, гидравлически связанного с р. Коршунихой. Минерализация сбрасываемых карьерных вод в настоящее время составляет 5—6 г/л, повышается в отдельные периоды до 8 г/л, а к 2000 г. она возрастает до 20 г/л. В настоящее время наблюдается загрязнение Илимского водохранилища, куда р. Коршуниха несет вместе с водами весь спектр загрязняющих компонентов.

Общность гидрогеохимических черт позволяет распространить имеющийся опыт эксплуатации на Коршуновском месторождении, применив метод аналогий, на другие месторождения и прогнозировать на качественном уровне возможные изменения в гидрогеохимическом разрезе в связи с их отработкой. Так, на всех месторождениях наиболее интенсивные гидрогеохимические изменения будут происходить в границах трубки взрыва, где хрупкое равновесие, существующее в естественных условиях, нарушается при работе системы водоотлива, интенсифицируется переток вод с различных горизонтов, их смешение и формирование совершенно новых гидрохимических типов вод. Здесь же, в зоне интенсивной тектонической нарушенности, существуют благоприятные условия для поступления максимального количества загрязняющих веществ, накапливающихся на дне карьера. По мере удаления от трубки эти процессы затухают со скоростью, зависящей от литологического состава и фильтрационных свойств пород, залегающих у поверхности земли: в карбонатных трещиноватых — медленнее, в плотных глинистых — быстрее. Существенно меньше будут масштабы гидрогеохимических изменений при отработке средних и мелких месторождений-спутников, где технологическая цепь будет неполной.

На формирование техногенного гидрогеохимического разреза оказывает влияние глубина залегания водоупора. Чем глубже залегает он, тем отдаленнее во времени поступление минерализованных вод в систему осушения, и наоборот, чем ближе он залегает к поверх-

ности, тем активнее в техногенный круговорот вступают минерализованные воды.

На основе анализа выявленных преобразований геологической среды на действующем горнодобывающем предприятии выполнен прогноз ожидаемых изменений на разведанных месторождениях, а также выработаны рекомендации по предотвращению и ликвидации негативных последствий как на действующих, так и на вновь осваиваемых месторождениях.

УДК 556.388(470.315+571.51)

Б. М. Шенькман

ФОНОВОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ПРИАНГАРЬЕ И ПРИБАЙКАЛЬЕ

В последнее десятилетие на довольно детальном уровне выполнена оценка естественных ресурсов пресных подземных вод Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Параллельно было проведено исследование химического состава подземных вод, в том числе и его техногенной составляющей. Загрязнение подземных вод определялось преимущественно в границах аграрной зоны и лишь в незначительной степени в пределах городов. Это связано с тем, что главное внимание уделялось не локальному, а региональному загрязнению. Помимо аграрной зоны, информация о качественном составе подземного стока получена и для территорий с естественным состоянием ландшафта. Это позволило, во-первых, установить уровень естественного фона для таких элементов загрязнения, как К, Р, N; во-вторых, определить внешние границы фонового загрязнения.

Одной из причин качественного истощения пресных подземных вод может явиться их загрязнение средствами питания и защиты растений, а также отходами производственного и бытового секторов. Загрязнение это потенциально опасно, так как часто имеет место пространственная сопряженность источников загрязнения и водопользования. Подобная ситуация типична для децентрализованного водоснабжения, которое особенно характерно для аграрной зоны и большинства районных центров.

При обосновании исследований предполагалось, что их реализация позволит составить представление о распространении, уровне, структуре, характере и динамике загрязняющих веществ в зоне интенсивного водообмена применительно к основным водоносным комплексам. А это означало, что достигнутые результаты могут оказаться весомыми при обосновании альтернативных систем водоснабжения для аграрной (и не только аграрной) зоны на ближайшую и отдаленную перспективу.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Фактологической основой изучения фонового загрязнения подземных вод послужил массив проб воды (более 2000). Они были отобраны из атмосферных осадков, малых рек (в зимний меженьный сток), родников, эксплуатационных и фонтанирующих скважин и пьезометров. В большинстве своем опробование было одноразовым, нередко повторным, изредка многократным и систематическим. В пьезометрах производился дискретный гидрохимический каротаж. В аграрной зоне пробы отбирались в основном из эксплуатационных на воду скважин, вне этой зоны — из родников и малых рек. Наибольшая плотность опробования характерна для хозяйственно освоенной территории.

Набор поллютантов определен из реальных условий аграрной зоны. Он состоял из комплекса ингредиентов, используемых в качестве питания и защиты растений (нитраты, ортофосфаты, калий, хлорорганические пестициды и ртуть). Из этого перечня видно, что поллютанты в большинстве своем (К, N, P) в подземные воды могут поступать как с площадного (сельскохозяйственные угодья), так и с локального либо точечного источников загрязнения (производственный и бытовой сектор). Что же касается пестицидов и ртути, то их можно рассматривать лишь в качестве площадного источника.

Главная трудность при исследовании загрязнения подземных вод на региональном уровне заключается в невозможности в нормативные сроки произвести анализ или предварительную обработку пробы. Кроме калия, все компоненты загрязнения неустойчивы во времени. Поэтому результаты анализа проб в стационарной гидрогеохимической лаборатории, как правило, дают сильно заниженные содержания поллютантов. Это хорошо видно на примере нитрат-иона, проанализированного у места отбора пробы и в лаборатории (табл. 1). Снижение содержания наблюдается по всем без исключения группам, но особенно при низких исходных концентрациях. Поэтому неудивительно, что так сильно отличаются две выборки по встречаемости нитрат-иона: 36 и 89%. Примерно такая же картина наблюдается и в случае ортофосфатов и ртути.

В процессе исследования удалось значительное количество проб воды на ортофосфаты и нитраты проанализировать непосредственно у водопунктов. Именно эти анализы и приняты в расчет. Хлороргани-

Таблица 1

Распределение (в %) концентраций нитрат-иона в пробах, проанализированных у места отбора и в лаборатории

Место анализа	Число проб	NO ₃ ⁻ , мг/л				
		0	0,3—5,0	5—10	10—20	>20
Лаборатория	1093	63,8	20,8	8,4	2,8	4,1
Водопункт	453	11,0	59,7	10,8	9,7	8,8

ческие пестициды извлекались экстракцией вскоре после отбора пробы. Проба воды на ртуть подкислялась, хотя полной стабилизации концентрации так и не было достигнуто.

Методы анализа ингредиентов загрязнения соответствовали унифицированным нормам: калий определялся пламенной фотометрией, фосфор — молибденовым и бутил-ацетатным способом, нитраты — восстановлением до аммония, хлорорганические пестициды — газофазной хроматографией, ртуть — атомной адсорбцией.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

В зоне интенсивного водообмена основные водоносные комплексы связаны с породами кембрия, ордовика, силура (S), карбона (C) и юры (J). В кембрийских отложениях прослежено два водоносных комплекса: в карбонатных (ϵ_1) и терригенных (ϵ_{1-2}) породах. Ордовикские отложения представлены четырьмя свитами (с которыми ассоциируются столько же водоносных комплексов): мамырская (O_2), братская (O_{2-3}), ийская (O_1i) и усть-кутская ($O_1ик$). В аграрной зоне преимущественно развиты водоносные комплексы пород юрского, средне-верхнекембрийского и нижнекембрийского возраста. Подземные воды аллювиальных отложений речных долин развиты незначительно. В пределах хозяйственно освоенной территории они подвержены сильному загрязнению и поэтому исключены из водопользования.

В зоне интенсивного водообмена (ЗИВ) основной объем подземных вод сосредоточен в пределах грунтового водоносного комплекса. Напорные воды распространены широко, но их доля в подземном стоке незначительна. По типу коллектора водоносные комплексы существенно различны. В наибольшей степени развит порово-трещинный тип коллектора, связанный с песчано-глинистыми породами (J, C, O). Весьма широко распространены также подземные воды в трещиноватых (ϵ_{2-3}), трещинно-карстовых ($O_1ик$), закарстованных (ϵ_1) породах.

Водообильность отложений тесно связана с типом коллектора. Наиболее высокий модуль подземного стока (до 10 л/с·км²) и удельный дебит скважин (до 40 л/с) свойствен трещинно-карстовому и карстовому типу коллектора. Для порово-трещинных и трещинных вод эти показатели обычно на порядок ниже.

В целом зона интенсивного водообмена совмещается с поясом пресных вод. Но в поле развития заглинованных пород (ϵ_1 , ϵ_{2-3} , O_{2-3}) в грунтовом стоке могут преобладать солоноватые сульфатные и гидрокарбонатно-сульфатные воды. В то же время пресные гидрокарбонатные воды могут иногда залегать несколько ниже ЗИВ.

РАСПОЛОЖЕНИЕ И СТРУКТУРА АГРАРНОЙ ЗОНЫ

Сельскохозяйственно освоенная территория в пределах Ангаро-Ленского артезианского бассейна занимает примерно 100 тыс. км². Почти непрерывной полосой шириной до 100 км она протягивается с юго-востока на северо-запад, от Прибайкалья до Енисейского кряжа. Собственно пахотный фонд составляет примерно миллион гектаров.

Из этого следует, что обобщенный коэффициент аграрной переработки ландшафта (КАПЛ) близок к 0,1. Однако аграрная зона крайне неоднородна по степени освоения естественных ландшафтов. Поэтому величина КАПЛ колеблется от 0,9 (пригородные территории, Иркутско-Черемховский район, Канско-Тасеевская впадина) до 0,03 в северных районах Приангарья и Прибайкалья.

Помимо КАПЛ интенсивность техногенной нагрузки на подземные воды зависит прежде всего от типа почв. В поле распространения юрских отложений почвы характеризуются хорошо развитым горизонтом А, они довольно влажные и плохо аэрируемые. На остальной территории почвенный покров представлен серыми лесными оподзоленными почвами с маломощным слоем А. Эти почвы хорошо проницаемы и обладают низким защитным потенциалом. Низкий защитный потенциал почв, как правило, сочетается с хорошо проницаемой зоной аэрации и насыщения. Среда циркуляции в этом случае является в физико-химическом отношении достаточно инертной. При совмещении всех неблагоприятных предпосылок наибольшее давление от агрохимической нагрузки испытывают прежде всего подземные воды в закарстованных и сильно трещиноватых породах.

ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Загрязнение подземных вод в принципе возможно за счет метеогенных и наземных источников. Первый проявляется на глобальном, региональном и площадном уровнях. Метеогенное загрязнение на глобальном уровне фиксируется прежде всего пониженной кислотностью атмосферных осадков. Для части Ангаро-Ленского артезианского бассейна рН снега и дождя не ниже 4,0—5,5 (рис. 1). В границах хозяйственно освоенной территории рН осадков увеличивается до 7. Понижение концентрации кислоты в осадках связано с увеличением буферной емкости приземных слоев атмосферы за счет частиц пыли и золы. На рис. 1 хорошо видно, что низкой минерализации (до 8 мг/л) осадков соответствует наибольшая их кислотность. И наоборот, в области влияния Иркутск-Черемховского промышленного района сухой остаток атмосферных осадков достигает 30 мг/л при рН = 7. Влияние глобального источника загрязнения на подземные воды проявляется лишь там, где почвы и зона аэрации обладают низкой буферной емкостью. По-видимому этим можно объяснить то, что первый от поверхности водоносный горизонт имеет рН водных растворов ниже 6 [1, 2].

На глобальном уровне происходит перенос и других компонентов загрязнения, таких, как пестициды [3]. Во всяком случае, в атмосферных осадках повсеместно отмечены хлороорганические соединения в небольших концентрациях, возрастающих в подземных водах на один порядок. Скорее всего, этот источник загрязнения ответствен за появление гексахлорана в подземных водах закарстованных областей артезианского бассейна.

Влияние метеогенного загрязнения регионального уровня проявляется в незначительном повышении (до 10—15%) минерализации подземных вод в самых верхних частях гидрогеологического разреза.

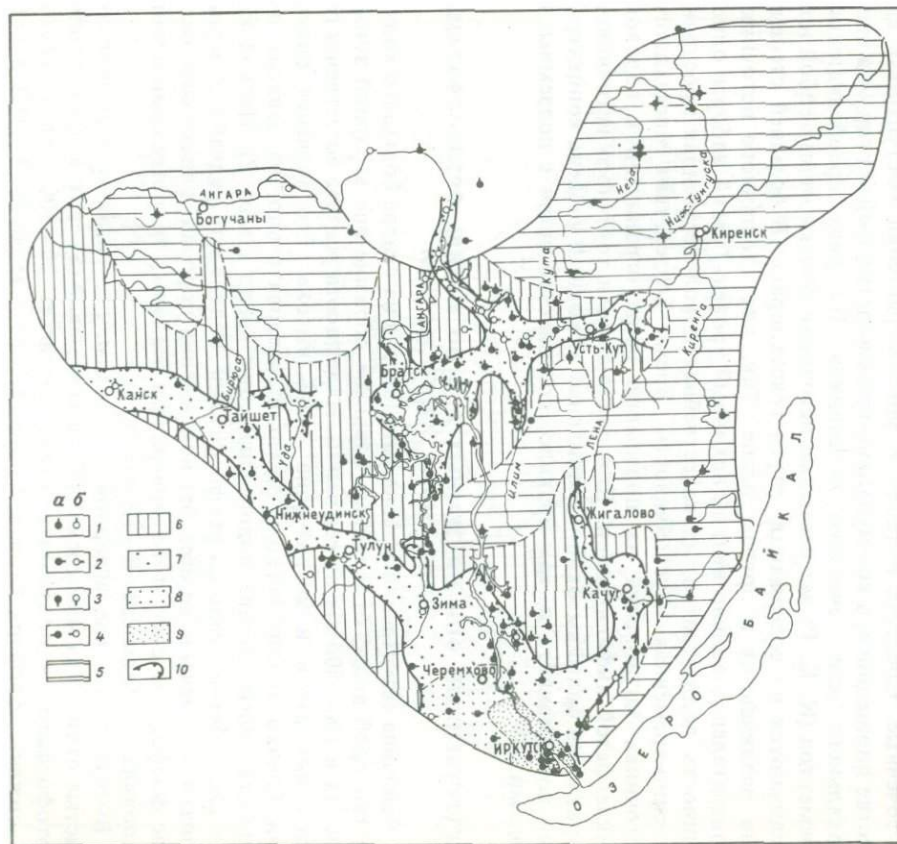


Рис. 1. Схематическая карта минерализации атмосферных осадков

Место отбора пробы снега (а) и дождя (б) на: 1 — рН, 2 — минерализацию, 3 — фтор, 4 — NH_4^+ ; минерализация (в мг/л): 5 — <8 , 6 — 8—12; 7 — 12—20, 8 — 20—30, 9 — >30 ; 10 — ареал осадков с рН = 0,5

Не исключены и другие формы воздействия, но они перекрываются более мощным наземным источником загрязнения. Более определенно можно говорить о площадном или местном метеогенном источнике загрязнения, который формируется за счет промышленных выбросов в атмосферу. В этом случае в осадках обнаружены довольно высокие концентрации аммонийного азота (до 8 мг/л) и фтора (до 2,5 мг/л). В твердых атмосферных осадках эти ингредиенты обнаруживаются на расстоянии до 100 км от места эмиссии в сторону господствующего направления ветров. В подземных водах влияние метеогенного аммонийного азота не обнаружено. Что же касается фтора, то в ареале воздействия промышленного выброса он отмечается в количествах до 1 мг/л. Фтор накапливается лишь в ультрапресных водах, залегающих на промежуточных водоупорах в зоне аэрации, сложенной песчано-глинистыми отложениями юры. В зоне насыщения, где минерализация воды скачкообразно повышается в 3—5 раз, его содержание снижается до 0,1—0,2 мг/л.

Наземные источники загрязнения аграрной зоны существенно масштабнее метеогенных. Их можно разделить на площадные, локальные и точечные. Средства питания и защиты растений выступают в качестве площадного, а коммунально-производственный сектор — в виде локального или точечного источников. По ряду преобладающих элементов (N, K, P) все наземные источники близки между собой или отличаются по содержанию ртути гексахлорана. В большей степени они различаются в другом плане. Так, для площадного источника показателен довольно низкий исходный уровень, узкий набор и однотипность поллютантов, их качественная и количественная пространственно-временная неустойчивость. Время воздействия площадного источника загрязнения на подземные воды ограничено в годовом цикле фазой инфильтрации. Для локального и точечного источников характерен более высокий и стабильный исходный уровень концентрации контаминанта и, как правило, постоянство связи с подземными водами.

ЕСТЕСТВЕННЫЙ ФОН ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПО КАЛИЮ, ОРТОФОСФАТАМ, НИТРАТНОМУ АЗОТУ И РТУТИ

Величина естественного фона установлена на основе большого количества проб воды, отобранных главным образом вне аграрной зоны, иногда в 100—500 км от ее границ. Надежность расчета естественного фона для ртути и нитрат-иона очень высока. Его значение равно или близко аналитическому нулю и, следовательно, не зависит от вещественного состава водовмещающих пород (табл. 2). Несколько сложнее обстоит дело с ортофосфатами. Редкие или редчайшие зерна апатита отмечены во всех без исключения породах, однако содержание фосфора за счет этого минерала в реальных гидрогеохимических условиях не превышает 5—10 мкг/л.

Вместе с тем вне аграрной зоны, там, где развиты песчано-глинистые отложения мамырской (O₂) и кежемской (S) свит, концентрация ортофосфатов в подземных водах достигает 70—100 мкг/л. Такое содержание фосфора даже в аграрной зоне с высоким КАПЛ редко

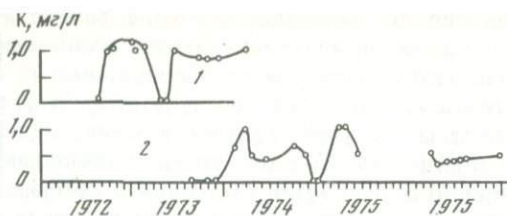


Рис. 3. Изменение концентрации калия в крупнодебитном роднике вне аграрной зоны в Присяянье (1) и Прибайкалье (2)

встречается (не более 15%). Повышенное содержание ортофосфатов обусловлено коллофановой минерализацией, образующей месторождения фосфатов, например, на Ангаро-Чунском междуречье. Очевидно, при таком значительном естественном фоне техногенное загрязнение идентифицируется с трудом.

Наиболее пространственно изменчив естественный фон по калию. В Ангаро-Ленском артезианском бассейне его значение колеблется от 0,2 до 3,0 мг/л. Неоднородность фона хорошо прослеживается по зимнему речному стоку с водосборов, расположенных вне аграрной зоны (рис. 2). Самый низкий уровень фона отмечается для угленосных отложений юры, карбонатных пород усть-кутской свиты и нижнего кембрия, самый высокий — в подземных водах, которые соприкасаются с соленосными породами нижнего кембрия (бассейны рек Непы и Усолки). Для остальной, большей части территории величина фона находится в пределах 1—2 мг/л. Таким образом, естественный фон по калию в аграрной зоне не выходит за рамки 0,2—1,0 мг/л. Что же касается фонового загрязнения, то оно может в 2—3 раза превышать содержание калия, которое наблюдается в бассейне р. Непы.

Величина естественного фона отличается заметной неустойчивостью во времени. Наблюдения в Присяянье и Прибайкалье (рис. 3) показали, что содержание калия в крупных (0,3—0,4 м³/с) карстовых родниках в период интенсивного питания подземных вод повышается от нуля до 1,0 мг/л. Это лишний раз подтверждает, что в зоне интенсивного водообмена калий почти не продуцируется, а привносится из

Таблица 2

Естественный фон по некоторым компонентам загрязнения

Поллютант	Единица измерения	Возраст водовмещающих пород					
		J	O ₂	S	O ₁ ик	Є ₂₋₃	Є ₁
Нитраты	мг/л	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Калий	"	0,2	1,0	1,5	0,5	1,0	0,5
Ортофосфат	мкг/л	0,0	70	100	0,0	10	0,0
Ртуть	"	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

почвенного слоя. Если это верно для ненарушенных ландшафтов, то тем более — для аграрной зоны. Аналогичные наблюдения свидетельствуют, что там, где развиты грунтовые воды в трещиноватых породах среднего—верхнего кембрия (естественный фон — 1,0 мг/л), в фазу питания количество калия увеличивается до 3 мг/л.

Все, о чем говорилось выше, справедливо лишь для интенсивного водообмена. Ниже ЗИВ, в области развития напорных вод, главным образом сульфатного натриево-кальциевого состава, концентрация кальция резко возрастает. Таким образом, если имеется вертикальное перетекание, то возможно обогащение грунтовых и неглубоких напорных вод калием снизу, особенно в крупных речных долинах, что необходимо учитывать при рассмотрении агрогенного загрязнения калием.

АГРАРНАЯ НАГРУЗКА НА ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

Принято считать, что наибольшее загрязнение подземных вод свойственно городам. Что касается подземных вод четвертичных отложений, то здесь трудно что-либо возразить. Иное дело — коренные породы, для которых подобное суждение не всегда и не везде верно. Для примера предлагаются город Иркутск и рабочий поселок Большой Луг (табл. 3). Обращает на себя внимание низкая средняя концентрация калия и фосфора, которая ненамного выше естественного фона. При этом следует подчеркнуть, что в Большом Луге отсутствует канализация, а подземные воды циркулируют в сильно закарстованных породах. В Иркутске на участке опробования относительно высоко лишь содержание нитратов, особенно для родникового стока.

Если сравнить этот уровень загрязнения с пораженностью подземных вод аграрной зоны, то можно заключить, что техногенная нагрузка здесь отнюдь не меньше, чем на урбанизированных территориях. При высоких КАПЛ поступление поллютантов на зеркало грунтовых вод может быть существенно выше, чем на городской территории.

Характеристику воздействия аграрной зоны на подземные воды лучше всего начать с калия, поскольку по этому элементу имеется наибольшее количество анализов (около 2500).

Калий. Загрязнение подземных вод калием отчетливо прослеживается в аграрной зоне. Здесь при низком естественном фоне концентра-

Таблица 3

Загрязнение подземных вод в черте населенных пунктов

Населенный пункт	Число проб	Возраст породы	Средняя концентрация		
			K ⁺ , мг/л	НРО ₄ ⁻ , мкг/л	NO ₃ ⁻ , мг/л
г. Иркутск	22	J	0,95	17	15
пос. Большой Луг	14	C	0,66	37	—

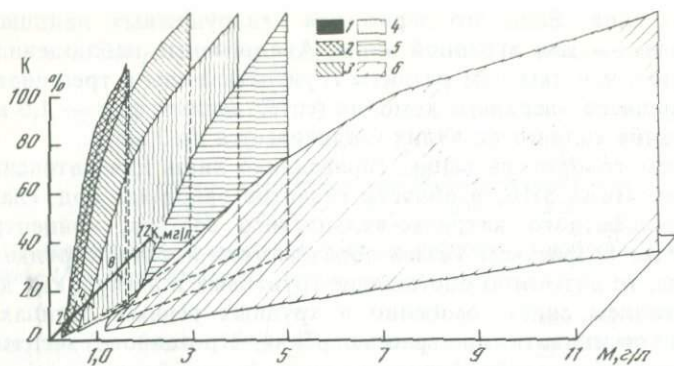


Рис. 4. Накопленные частоты встречаемости содержаний калия и величины минерализации подземных вод

Состав воды: 1 — содовый; 2, 3 — гидрокарбонатный щелочноземельный (2 — родники, 3 — эксплуатационные скважины); 4 — гидрокарбонатно-сульфатный щелочноземельный; 5 — сульфатный кальцевый; 6 — хлоридный натриевый

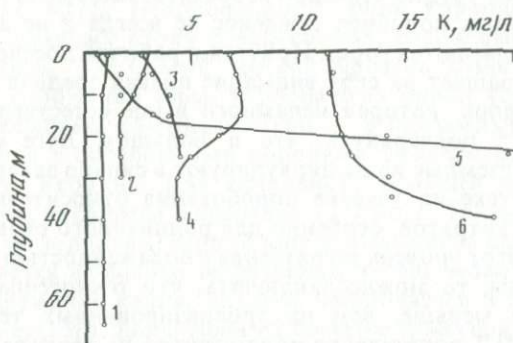


Рис. 5. Изменение содержания калия в подземных водах с глубиной

ция его может, хотя и не часто, достигать 8—10 мг/л. Важно отметить, что это намного выше, чем в среднем в подземном стоке бассейна р. Непы. Можно доказать, что в зоне интенсивного водообмена и сверхфоновое содержание этого элемента связано с почвенным покровом.

Сопоставим для этой цели минерализацию и химический состав подземных вод с содержанием калия (рис. 4). На рисунке представлены шесть кривых накопленных частот (пробы), построенных в плоскости калий—минерализация. Хлоридные воды в данном случае следует рассматривать как базу, поскольку калий в них бесспорно не агрохимического происхождения. При этом хорошо известно, что рост концентрации калия в хлоридных водах по мере увеличения минерализации идет намного быстрее, чем в водах других химических типов. Но в действительности оказалось, что в гидрокарбонатных, сульфатно-гидрокарбонатных и сульфатных водах с минерализацией со-

Распределение (в %) концентраций калия в различных водопунктах (аграрная зона)

Объект	Число проб	К, мг/л				
		0,5	0,5—1,0	1,0—2,0	2,0—3,0	3
Родник	130	22,4	34,6	32,3	3,8	6,9
Скважина эксплуатационная	568	3,9	24,4	32,5	13,0	26,4
Скважина фонтанирующая	54	14,8	9,3	27,7	9,3	38,9

ответственно до 1,2 и 3 г/л содержание калия достигает 10 мг/л. При таком диапазоне изменения минерализации в хлоридных водах калия всего 1—3 мг/л. Обращает на себя внимание факт высокого содержания калия в пресных гидрокарбонатных водах — самом верхнем элементе гидрогеохимического разреза ЗИВ. На рис. 4 имеются кумуляты для родников и содовых вод с минерализацией, не превышающей 1 г/л. Как для тех, так и для других водопунктов содержание калия в редких случаях (~7) достигает 4 мг/л.

Бедность калием содовых вод (число проб с содержанием калия менее 2 мг/л составило 70%) предопределена их залеганием на границе зон интенсивного и замедленного водообмена. Для родников число проб с содержанием не более 2 мг/л составляет 90% (табл. 4). Низкая концентрация калия в родниках по сравнению с эксплуатационными скважинами объясняется тем, что область питания первых существенно больше, чем вторых. Кроме того, эксплуатационные скважины почти всегда территориально совмещены с источником загрязнения. А это означает, что вероятность поражения всей области питания родника намного меньше, чем скважины. Этот вывод хорошо согласуется с дискретным строением пахотного фонда и рассредоточенностью локальных источников загрязнения.

Вне зоны интенсивного водообмена содержание калия может резко увеличиться, но уже за счет повышения минерализации и изменения состава воды. На примере фонтанирующих скважин видно, что группа проб с концентрацией калия свыше 3 мг/л достигает 39%.

Влияние агрохимического фактора, вероятно, распространяется на небольшую глубину и ограничивается собственно грунтовыми водами. Дискретный гидрохимический каротаж позволил не только оценить глубину проникновения загрязнения, но и расчленил естественный и антропогенный калий. На рис. 5 приведены шесть графиков (скважины 1—6) с различным характером изменения содержания калия по глубине. Скважины расположены внутри аграрной зоны, на левобережье Братского водохранилища, в области развития закарстованных пород нижнего кембрия. Главной особенностью района является высокий КАПЛ (~0,7) и неглубокое залегание соленых хлоридных вод.

Если загрязнение отсутствует, то количество калия близко к фоновым

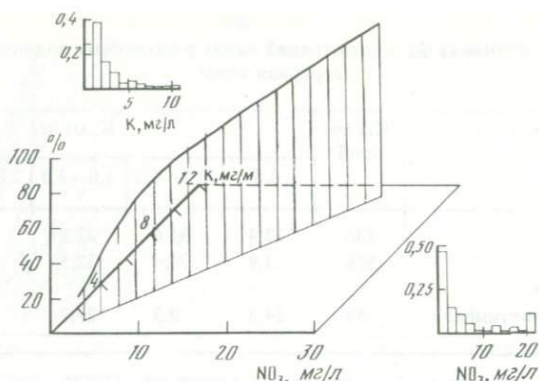


Рис. 6. Накопленные частоты встречаемости концентраций калия и нитратов в подземных водах

значениям и стабильно с глубиной (скв. 1). В тех случаях, когда есть загрязнение, количество калия до глубины 15—30 м (от уровня подземных вод) падает, а затем стабилизируется при близком к естественному фону значении (скв. 2, 4). Наконец, если калий с солеными водами поступает снизу, то с глубиной наблюдается повышение его концентрации, иногда в скачкообразной форме (скв. 3, 5, 6). Можно сделать вывод о том, что с глубиной горизонтальная неоднородность подземных вод по содержанию калия существенно увеличивается, и связано это с наложением загрязнения на естественный фон.

Загрязнение подземных вод калием практически ограничено аграрной зоной. При естественном фоне до 0,5 мг/л его уровень относительно невысок и в 70% случаев находится в пределах 0,5—3,0 мг/л. В 20% проб (рис. 6) концентрация калия превышает 3,0 мг/л. Нередко в этой группе встречаются содержания до 10—15 мг/л. Примерно в 10% опробованных водопунктов концентрация калия приближается к естественному фону. Таким образом, внутри аграрной зоны наблюдается крайняя изменчивость фонового загрязнения. Причина существующей неоднородности кроется в различной величине КАПЛ и смене типов почвенного покрова. Там, где развиты песчано-глинистые отложения юры, даже при значениях КАПЛ 0,5—0,6 (Иркутский аграрный район) содержание калия в водах ниже 2 мг/л. И только с ростом коэффициента до 0,9 (Канский аграрный район) количество калия повышается до 7—8 мг/л. Почвы, залегающие на карбонатных породах и обладающие низким защитным потенциалом, не препятствуют прохождению поллютанта до уровня грунтовых вод. Поэтому здесь и при низком значении КАПЛ (0,2—0,3) содержание калия в водах превышает 5—7 мг/л.

Режимные наблюдения свидетельствуют, что загрязнение грунтовых вод калием постоянно. В годовом цикле отчетливо прослеживаются плавные спады и подъемы, соответствующие основным фазам динамики подземного стока и эксплуатационному режиму водохранилищ. Между калием и другими поллютантами какая-либо связь отсутствует. Кор-

Распределение (в %) концентраций нитрат-иона
в различных водопунктах (аграрная зона)

Объект	Число проб	NO ₃ ⁻ , мг/л						Максимальная концентрация, мг/л
		0	0,3—1	1—5	5—10	10—20	>20	
Река	46	13,0	48,0	37,0	2,0	—	—	9
Родник	123	6,5	13,0	52,0	9,8	9,7	9,0	155
Скважина эксплуатационная	254	10,2	26,0	26,4	13,8	12,2	11,4	300
Скважина фонтанирующая	30	33,4	30,0	30,0	3,3	3,3	—	17

реляционные поля характеризуются крайним рассеянием. Можно лишь говорить о пространственной корреляции разных видов загрязнения и о том, что подавляющее большинство проб располагается в области низких концентраций (см. рис. 6). Действительно, для калия, как, впрочем, и для других контаминантов, характерно левостороннее амодальное распределение содержаний. Такая резкая асимметричность гистограммы указывает на существование логнормальных распределений.

Нитратный азот. Этот вид загрязнения в грунтовых водах обычен. Внутри аграрной зоны нитраты обнаружены в 89% проб, причем в количествах, значительно превышающих естественный фон. Внешняя граница аграрной зоны по этому контаминанту отбивается очень хорошо благодаря весьма низкому значению естественного фона. Общий уровень поражения подземных вод загрязнением невелик. Так, по эксплуатационным скважинам концентрация нитрат-иона от 5 до 20 мг/л (0,1—0,5 ПДК) отмечалась лишь в 26% случаев. Наиболее часто встречаемая концентрация для всех типов водопунктов 1—5 мг/л NO₃⁻ (26—52%). Довольно многочисленна группа проб (~10%), где количество нитратов превышает 20 мг/л (табл. 5). При этом максимальные значения могут достигать внушительных величин (3—6 ПДК), но они редки (менее 1%).

Как и в случае с калием, загрязнение нитрат-ионом совпадает с аграрной зоной и отличается значительной горизонтальной неравномерностью. Причины наблюдаемой неоднородности те же: различия в почвах, литофациальном составе пород зон аэрации и насыщения и вариации величины КАПЛ. Неоднородность в границах аграрной зоны в своем крайнем проявлении выражена наличием участков с естественным фоном. В целом нитратное загрязнение является дискретно-площадным и характеризуется слабой интенсивностью. Высокая концентрация нитратов обязана точечному (локальному) источнику загрязнения. Это подтверждается тем, что предельный уровень поражения подземных вод прослежен исключительно по эксплуатационным скважинам, расположенным на территории населенных пунктов. Важно

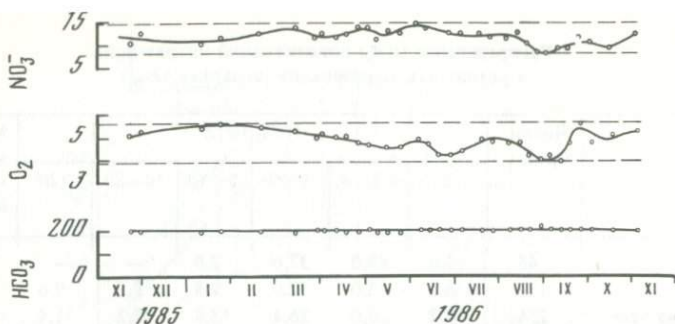


Рис. 7. Динамика содержания кислорода, нитрат- и гидрокарбонат-иона в роднике водоносного комплекса юрских отложений (аграрная зона), мг/л

отметить, что только здесь встречено нитритное загрязнение и всегда в ассоциации с нитратным.

Нитриты поступают в подземные воды из точечных (локальных) источников. Поэтому они отсутствуют в родниках и фонтанирующих скважинах. В то же время масштаб источника загрязнения определяет встречаемость и величину концентрации нитритов. Действительно, в животноводческом, жилом и техническом секторах встречаемость этого поллютанта составила соответственно 13,6; 9,8 и 7,6%. В этой же последовательности падает и концентрация нитрит-иона.

Повторное опробование водопунктов и режимные наблюдения определенно свидетельствуют о том, что нитратное загрязнение относится к числу устойчивых при базовой концентрации NO_3^- выше 2 мг/л. В сезонном цикле обычно отмечаются два плавных подъема содержания нитрат-иона, соответствующие весенней и осенней фазам питания подземных вод (рис. 7).

Глубина проникновения загрязнения ограничивается грунтовым водоносным горизонтом. В первом от поверхности напорном пласте в трети фонтанирующих скважин нитраты вообще не обнаружены, а в 60% концентрация не превышала 5 мг/л. Число проб с концентрацией NO_3^- 5—20 мг/л приближается к 7%, а максимум не достигает 0,5 ПДК. Характер изменения нитрат-иона с глубиной представлен на рис. 8. Пьезометры расположены в аграрной зоне на лево- и правобережье Братского водохранилища. Опробованы подземные воды в закарстованных карбонатных породах нижнего кембрия.

Прежде всего отметим, что в аграрной зоне с высоким значением КАПЛ имеются не затронутые нитратным загрязнением площади (скв. 1). При относительно небольшой исходной концентрации (5—20 мг/л) ее падение с глубиной происходит довольно быстро, так что ниже уровня воды на 15—30 м количество нитрат-иона составляет всего 5 мг/л (скв. 2—4). Гораздо медленнее происходит подобное уменьшение при высоком (50 мг/л) содержании (скв. 6). Исходная концентрация нитратов в грунтовых водах зависит, конечно, не только от величины КАПЛ и типа почвенного покрова, но также от строения и мощности зоны аэрации. Доступной анализу

Таблица 6

Средняя концентрация нитрат-иона при различной мощности зоны аэрации

Уровень грунтовых вод, м	5	5—10	10—20	20—30	>30
NO_3^- , мг/л	10,0	9,0	8,0	6,0	5,0

Таблица 7

Распределение (в %) концентраций ортофосфатов в различных водопунктах

Объект	Число проб	HPO_4^- , мкг/л						Максимальная концентрация HPO_4^- , мкг/л
		0	5—10	11—20	21—50	51—100	>100	
Река	95	3,2	4,2	25,3	32,6	17,8	16,9	750
Родник	134	6,7	4,5	20,9	42,5	15,7	9,7	270
Скважина эксплуатационная	460	18,5	5,7	24,1	35,2	10,2	6,3	400
Скважина фонтанирующая	46	28,3	8,7	30,4	30,4	2,2	0,0	82

оказалась только связь между глубиной залегания грунтовых вод и количеством нитрат-иона, и то лишь на групповом, а не индивидуальном уровне (табл. 6). Сопоставление показывает, что с увеличением мощности зоны аэрации среднее содержание нитратов медленно, но неуклонно снижается.

Нитратная контаминация, как отмечалось выше, достаточно устойчива во времени. Исключение составляет лишь зона подпора, где периодически существуют обратные уклоны. На участках полосы подпора, где склоновый сток загрязнен нитратами, во время формирования обратных уклонов происходит резкое снижение содержания NO_3^- до величины, характерной для водохранилища (1—2 мг/л). Мощность слоя "очистения" пропорциональна высоте подпорного уровня. Ниже призмы подпора содержание нитрат-иона остается без изменения. На этой фазе гидравлического режима водохранилища кривая распределения NO_3^- по глубине приобретает S-образную конфигурацию (см. рис. 8, скв. 5). С восстановлением прямых уклонов воссоздается и нормальный облик кривой.

Ортофосфаты. Как и предыдущие ингредиенты загрязнения, ортофосфаты наблюдаются лишь внутри аграрной зоны, где естественный фон очень низкий (до 10 мкг/л). Повсеместное использование фосфатных удобрений привело к высокой встречаемости этого поллютанта: от 80% проб в родниках до 63% — в фонтанирующих скважинах. Постепенное снижение встречаемости в ряду родник — эксплуатационная скважина — фонтанирующая скважина означает, что с глубиной интен-

Рис. 8. Изменение содержания нитратов в подземных водах с глубиной

Рис. 9. Изменение содержания ортофосфатов в подземных водах с глубиной

сивность загрязнения быстро падает. Об этом же свидетельствуют и смещения по всем группам концентраций ортофосфатов (табл. 7). В отличие от калия и нитратов, наибольшие содержания характерны для самой верхней части гидрогеологического разреза (малые реки и родники). Разумеется, и в данном случае преобладает дискретно-площадной тип загрязнения. Подобного рода изменения можно объяснить тем, что с ростом минерализации подземных вод уменьшаются равновесные концентрации ортофосфатов. По-видимому, эта же судьба постигает и фтор, которого довольно много в фосфатных удобрениях. К сожалению, выделить агрооставляющую фтора в подземных водах пока не удалось из-за чрезвычайно сложного естественного фона даже в пределах единого водоносного комплекса.

Дискретный каротаж скважин-пьезометров подтвердил, что загрязнение распространяется на небольшую глубину (20—40 м) и в этих пределах быстро деградирует, особенно при незначительных исходных концентрациях ортофосфатов (рис. 9). По-видимому, имеется два вида кривых изменения величины ортофосфатов с глубиной: г-образная (скв. 2,3) и параболическая (скв. 1,4). Первая, вероятно, отражает условия местного загрязнения, и с глубиной наблюдается хотя и неравномерное, но однонаправленное его изменение. Вторая скорее всего указывает на транзитное загрязнение.

Распространение ортофосфатного загрязнения в основном обязано низким концентрациям этого поллютанта. Если ориентироваться на самый распространенный тип водопункта — эксплуатационную скважину, то в 60% случаев содержание HPO_4^- не превышает 10—100 мкг/л. При этом количество проб с концентрацией 100 мкг/л чуть больше 6%. Так как концентрация в 100 мкг/л свойственна высококачественным пресным водам вне аграрной зоны, то фосфор при нулевом естественном фоне однозначно указывает на агрогенное загрязнение подземных вод. И хотя значимые связи с другими ингредиентами загрязнения не прослеживаются, все же, как и ранее, наибольшая степень загрязнения отмечается в закарстованных районах, при высоком значении КАПЛ и неглубоком залегании грунтовых вод (рис. 10).

Ртуть. Источником ртутного загрязнения подземных вод является препарат гранозан. В пределах аграрной зоны естественный фон близок аналитическому нулю, поэтому появление ртути рассматри-

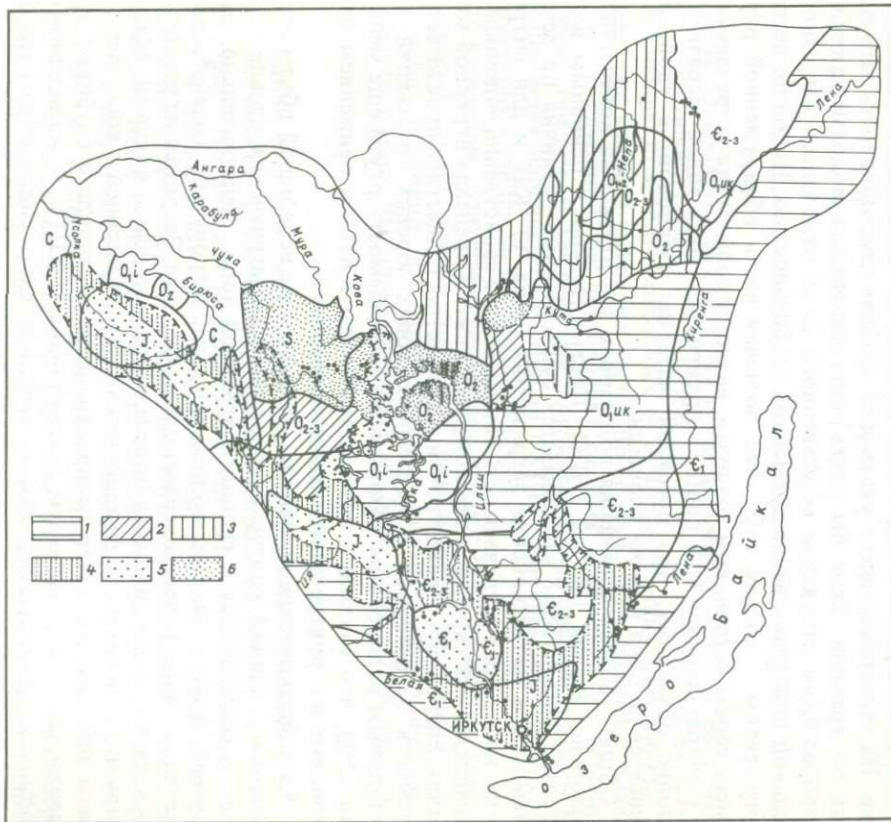


Рис. 10. Схематическая карта содержания ортофосфатов в подземных водах в зоне интенсивного водообмена (в мкг/л)

1 — 10; 2 — 10—20; 3, 4 — 20—50 (соответственно в аграрной зоне и вне ее — естественный фон); 5, 6 — 50—100 (соответственно в аграрной зоне и вне ее — естественный фон); остальные обозначения (7—9) см. рис. 2

Распределение (в %) концентраций ртути в подземных водах

Водоносный комплекс	Число проб	Hg, мкг/л				
		0,0	0,25	0,25—0,50	0,50—1,0	1,0
J	202	55,0	6,4	21,3	6,4	10,9
Є ₂₋₃	147	20,3	8,2	27,2	11,6	32,7
Є ₁	73	28,8	5,5	19,2	13,7	32,8

вается как воздействие агрохимического фактора. Вне хозяйственно освоенной территории большинство опробованных водных объектов не содержит ртути. В подземном стоке с ненарушенных водосборов ее содержание ничтожно. Но если водосбор частично или полностью освоен аграрно, то ртуть обязательно фиксируется. Таким образом, в массе своей ртуть в подземных водах имеет агрогенное происхождение. На это прежде всего указывает крайняя неустойчивость загрязнения во времени. Если бы ртуть продуцировалась водовмещающими породами, то структура естественного фона отличалась бы относительной пространственно-временной стабильностью. Наиболее веским аргументом в пользу того, что большая часть обнаруженной ртути имеет своим источником гранозан, является совместная встречаемость ее с нитрат-ионом в 80% проб. Сопряженность двух видов загрязнения вполне объяснима, ибо посевной материал (зерновой) и удобрения вносятся на одни и те же площади.

Общий уровень поражения подземных вод ртутью на конец 1980 г. довольно низкий (до 0,2 ПДК). Применительно к основным водоносным комплексам наблюдаются существенные различия по встречаемости и интенсивности загрязнения (табл. 8). Как и для нитрата, наивысшая встречаемость контаминанта свойственна водоносным комплексам ангарской и верхоленской свит. В пределах аграрной зоны поллютант распространен почти повсеместно. Существенно ниже встречаемость загрязнения в подземных водах юрских отложений. По остальным водоносным комплексам встречаемость ртути еще меньше (до 25%), что связано с низким значением КАПЛ и снижением доли зерновых в структуре посевных площадей.

Хлорорганические пестициды. Несмотря на небольшой объем опробования, внешний контур распространения загрязнения удовлетворительно совмещается с границей аграрной зоны. Действительно, подземный сток с малых водосборов, не затронутых хозяйственной деятельностью, редко содержит следы бицида. Загрязнение устойчиво во времени, а его динамика определяется сезонными циклами. Максимальные концентрации фиксируются в начале весенней и конце осенней фазы питания. Характер распространения пестицида с глубиной прослежен по γ - и α -изомерам гексахлорана (ГХЦГ). В малодобитных родниках, дренирующих самую верхнюю часть гидрогеологического

Концентрация ГХЦГ (в $л \cdot 10^{-3}$ мкг/л) в водопrodukтах

Объект	Число проб	Встречаемость, %	γ -изомер	Встречаемость, %	α -изомер
Родник	54	75	30	37	9
Скважина эксплуатационная	263	39	15	60	15
Скважина фонтанирующая	19	32	10	74	12

Таблица 10

Распределение (в %) концентраций ГХЦГ ($\gamma + \alpha$) в подземных водах

Водоносный комплекс	Число проб	ГХЦГ, $л \cdot 10^{-3}$ мкг/л				
		0	10	10—20	20—40	40
J	102	33,4	31,4	12,7	13,7	8,8
ϵ_{2-3}	49	44,9	28,6	16,3	8,2	2,0
ϵ_1	33	24,2	39,4	21,2	15,2	—

разреза, отмечается наибольшая встречаемость и средняя концентрация γ -изомера (табл. 9). Значительно реже и меньше по величине загрязнение в эксплуатационных и фонтанирующих скважинах. По α -изомеру картина выглядит иначе. Во-первых, встречаемость изомера растет с глубиной, не претерпевая особых изменений по величине. Таким образом, с увеличением глубины циркуляции подземных вод наблюдается падение концентрации ГХЦГ. Одновременно происходят структурные сдвиги на изомерном уровне.

Соотнесение существующего загрязнения с ПДК говорит о том, что пораженность подземных вод ГХЦГ находится на зачаточной стадии. Из табл. 10 видно, что при довольно значительной общей встречаемости около 70% проб содержат не более 0,001 ПДК пестицида.

САМООЧИЩЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

С одной стороны, низкий уровень загрязнения подземных вод на экстенсивной стадии аграрного производства означает, помимо других факторов, что почва и породы зоны аэрации обладают весомым защитным потенциалом. С другой стороны, отсутствие накопительной тенденции в загрязнении подземных вод при постоянном существовании или возобновлении источника загрязнения и хорошо выраженная сезонная цикличность в концентрации поллютанта указывают на то, что в ЗИВ проявляется эффект самоочищения.

Рассмотрим, в силу каких процессов возможна редукция загрязняющих веществ в зоне насыщения. Деструкцию нитратов можно

связать с денитрификацией. Но этот процесс в присутствии растворенного кислорода не реализуется. И если сравнить глубину проникновения нитратов с положением нулевой кислородной поверхности, то станет ясным, что последняя залегает значительно ниже. Экспериментально установлено, что в термостатированной затемненной пробе воды в течение года (см. рис. 7, начало и конец графика) не произошло изменения содержания кислорода, нитрата и гидрокарбоната.

В определенных условиях сорбция играет значительную роль в самоочищении. Ни преобладающий состав пород (карбонаты, песчаники), ни тип коллектора (трещинный, трещинно-карстовый) не предполагают большой сорбционной емкости. Незначительная величина емкости подтверждается поведением ГХЦГ с глубиной. Тот факт, что биоцид без большого урона попадает в напорный водоносный горизонт, косвенно подтверждает вывод о сорбционной инертности субстрата. ГХЦГ в этом отношении хороший индикатор в силу своей биохимической персистентности. Подобно ГХЦГ ведут себя, видимо, ртуть и калий.

Деградация поллютанта часто связана с уменьшением его растворимости. Изменение равновесной концентрации происходит с повышением минерализации подземных вод в пределах единого химического типа. Характер изменения концентраций ортофосфатов с глубиной вполне согласуется с такой возможностью.

Вместе с тем связь динамики загрязнения с основными фазами питания и стока, наличие в подземном стоке аграрной зоны всех ингредиентов загрязнения свидетельствуют о решающей роли в самоочищении гидродинамического фактора. Он проявляется в том, что загрязненные воды разбавляются (дисперсия) и постепенно выносятся (поршневое вытеснение) из пласта чистыми водами. Взаимное расположение чистых и загрязненных вод благоприятствуют этому процессу. Источники загрязнения в большинстве своем тяготеют к области разгрузки, чистые воды — к областями питания и стока. Если это верно, то при интенсификации сельскохозяйственного производства следует ожидать повышения уровня загрязнения грунтовых вод.

Выводы

1. В Приангарье и Прибайкалье фоновое загрязнение подземных вод имеет региональный характер и пространственно совмещается с аграрной зоной.

2. Поражение подземных вод калием, нитратами, фосфатами, ртутью и гексахлораном незначительно и лишь по нитратному азоту в редких случаях превышает ПДК.

3. Внутри аграрной зоны наблюдается заметная неоднородность по уровню загрязнения, которая обусловлена типом почв, величиной КАПЛ, литолого-фациальной изменчивостью пород зоны аэрации и насыщения.

4. В границах аграрной зоны преимущественно развит дискретно-площадной тип загрязнения. Точечное и узколокальное загрязнение

менее распространено, но с ним связаны наиболее высокие концентрации поллютантов.

5. Загрязнение, как правило, не выходит за пределы зоны интенсивного водообмена, локализуясь в основном в грунтовом потоке. В наибольшей степени подвержены загрязнению подземные воды закарстованных и сильно трещиноватых пород.

6. Загрязнение по своей структуре является многокомпонентным. Значимых связей между поллютантами не обнаружено. Наблюдается лишь тесная пространственная связь, взаимная приуроченность низких концентраций к единому участку поля корреляции и однотипное (логнормальное) распределение концентраций.

7. Чаще всего загрязнение подземных вод является устойчивым во времени при весьма низкой базовой концентрации поллютантов. В годовом цикле отмечаются два подъема и спада, связанных с основными фазами восполнения и истощения подземного стока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усть-Илимское водохранилище. Подземные воды и инженерная геология. Новосибирск: Наука, 1975. 217 с.
2. Богучанское водохранилище. Подземные воды и инженерная геология. Новосибирск: Наука, 1979. 153 с.
3. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. Москва: Гидрометеоиздат, 1984. 560 с.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Таусон Л.В.</i> Современные проблемы геохимии техногенеза	3
<i>Перельман А.И., Борисенко Е.Н., Мырлян Н.Ф., Тентюков М.П.</i> Техногенные геохимические барьеры	14
<i>Ломоносов И.С.</i> Основные процессы техногенного рассеяния и концентрирования элементов и принципы их оценки	26
<i>Сутурин А.Н.</i> Геохимические черты антропогенных процессов	60
<i>Голубев В.С.</i> Природные факторы эволюции ноосферы (теоретическая модель).....	75
<i>Давыдова Н.Д., Волкова В.Г.</i> Выбросы теплоэлектростанций КАТЭКа и воздействие их на ландшафты (современное состояние и прогноз).....	83
<i>Бычинский В.А., Сутурин А.Н.</i> Геохимические аспекты токсичности элементов	94
<i>Бычинский В.А.</i> Геохимия процессов антропогенного почвообразования.....	104
<i>Никифоров К.А.</i> Научные основы комплексной переработки труднообогатимых руд ..	109
<i>Стом Д.И., Гурман В.И., Константинов Г.Н., Кашина Н.Ф., Зидов Е.А.</i> Некоторые перспективы оценки влияния продуктов техногенеза на экосистему оз. Байкал...	117
<i>Кузнецова А.И., Ветров В.А., Резчиков В.И., Цыханский В.Д.</i> Применение комплекса аналитических методов для геохимического мониторинга техногенных объектов ...	123
<i>Шварцев С.Л., Ермашова Н.А., Рассказов Н.М., Юшков С.А., Назаров А.Д.</i> Изменение химического состава природных вод в зоне техногенеза юго-восточной части Западной Сибири	137
<i>Васина М.Н., Писаревский Б.И.</i> Гидрогеохимические особенности месторождений Ангарской железорудной провинции и прогноз их изменений в условиях техногенеза.....	150
<i>Шенькман Б.М.</i> Фоновое загрязнение подземных вод в Приангарье и Прибайкалье	155

Научное издание

ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Утверждено к печати

Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО АН СССР

Художник *А.Г. Кобрин*. Художественный редактор *И.В. Монастырская*
Технический редактор *О.В. Аредова*. Корректор *Р.Г. Ухина*

Набор выполнен в издательстве на электронной фотонаборной системе

ИБ N 39906

Подписано к печати 10.05.90. Т — 09306. Формат. 60×90¹/₁₆. Бумага офсетная N 1

Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл.печ.л. 11,0. Усл.кр.-отт. 11,3

Уч.-изд.л. 13,4. Тираж 600 экз. Тип. зак. 161. Цена 2р. 70к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"

117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

2р. 70 к.

5236

