

*Арно ПИХЛАК, Элло МАРЕМЯЭ,
Эндель ЛИППМАА, Зане ПЕЛЕКИС,
Людвиг ПЕЛЕКИС, Имант ТАУРЕ*

К ВОПРОСУ О МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ И НАКОПЛЕНИИ ИХ РАСТЕНИЯМИ В ЭСТОНСКОЙ ССР

1. ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Вопросы геохимии ландшафта, биогеохимической миграции и накопления элементов представляют как теоретический, так и практический интерес и привлекают к себе все большее внимание исследователей. Их изучение в районах с развивающейся горнодобывающей, химической и металлургической промышленностью особенно важно, так как техногенное воздействие на окружающую среду проявляется там особенно интенсивно. В условиях Северной и Северо-Восточной Эстонии на биогеохимию и миграцию металлов оказывает влияние добыча и переработка горючих сланцев, фосфоритов и строительных материалов, содержащих некоторые микроэлементы и металлы в количествах, превышающих кларковые содержания. Вопросы их миграции и накопления в растительности еще слабо изучены, и работы в этом направлении малочисленны (Михельсон, 1962; Альтгаузен и др., 1980; Палвадре и др., 1982; Хедреярв, Отт, 1982).

Это послужило стимулом для проведения настоящего исследования биохимической миграции и накопления элементов.

Добыча сланца, фосфорита и строительных материалов в Эстонской ССР преимущественно ведется открытым способом. Отвалы вскрышных пород на отработанных площадях рекультивируются под лесопосадки или сельскохозяйственные угодья. На сланцевых карьерах отвалы сложены раздробленными известняками и четвертичными отложениями. На Маардуском фосфоритовом карьере они содержат, кроме известняка, еще кварцевые (18—25%) и глауконитовые песчаники (13—16%), а также диктионемовые сланцы (25—38%). В последних органики 12—15, К₂O 6,9 и общей серы 2,84% (Киррет и др., 1957). Диктионемовые сланцы обогащены многими микроэлементами (Kivimägi, 1974). Глауконитовые песчаники также богаты калием (2,5—9,5%) и железом (15—40%) и некоторыми микроэлементами (Luha, 1946; Лоог, 1962). Отвалы сложены рыхлыми кусковатыми породами и относительно легко проницаемы для воды и воздуха. В результате этого процессы выветривания пород и выщелачивания из них элементов протекают интенсивно. Местами происходит самовозгорание диктионемового сланца. Подвижные элементы и соединения мигрируют в почвы, в подземные и поверхностные воды и в растения, вызывая при соответствующих концентрациях эндемические изменения или гибель растений. На фосфоритовом карьере около 12% лесопосадок погибло от самонагревания сланца в отвалах или связанных с ним явлений. Известно также, что на почвах рекультивированных отвалов в местах, богатых диктионемовым сланцем,

почвенные микроорганизмы сильно угнетены и часто погибают (Kildeta и др., 1982; Аннука и др., 1982). Поэтому не исключено, что при сельскохозяйственной рекультивации отвалов на фосфоритовых рудниках условия для развития культурных растений могут оказаться неблагоприятными или в них могут концентрироваться элементы, попадание которых в корма или продукты питания людей принесет вред. Поэтому в первую очередь мы исследовали содержание элементов в почвах и растениях на Маардуском фосфоритовом карьере, сравнивая с содержанием их в растениях и почвах из других мест. Авторы приносят благодарность Х. Кярблане за любезное предоставление проб почв и сельскохозяйственных культур с опытных полей из Олуствере (Южная Эстония).

Отбор и подготовку проб почв и растений к анализу проводили по методике, принятой для биогеохимических исследований при поисках месторождений редких металлов (Грабовская, Астрахан, 1963). Анализ проб почв и растений на содержание Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Br, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Yb, Lu, Hf, Au, Th, U выполняли методом нейтронно-активационного анализа в Институте физики АН Латвийской ССР по разработанным там методикам (Козлова и др., 1982; Пелекис и др., 1982; Пелекис и др., 1983). Содержание Be, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Y, Zr, Ag, Sn, Pb определялось методом полуколичественного спектрального анализа в лаборатории Управления геологии ЭССР. Поскольку химический элементарный состав живого вещества является периодической функцией атомного номера элемента (Виноградов, 1933, 1962), то методически целесообразно рассматривать полуценные результаты по группам периодической системы Д. И. Менделеева. В настоящей статье мы рассматриваем только элементы первой группы периодической системы. Элементы, входящие в другие группы, будут рассмотрены отдельно.

Биогеохимическая характеристика элементов первой группы периодической системы

В рассматриваемую группу входят щелочные элементы Li, Na, K, Rb, Cs, естественные радиоактивные изотопы K^{40} и Rb^{87} и элементы подгруппы меди — Cu, Ag, Au (табл. 1, 2). Содержание элементов в различных организмах имеет строгий порядок и является их видовым признаком (Виноградов, 1945, 1963). Их роль в биогеохимических процессах различна и определяется не только физико-химическими свойствами элементов и их ионов, формами нахождения в природе и доступностью их соединений растениям, но также и биологическими особенностями самих растений, выработанными в процессе эволюции. За многие тысячелетия растения приспособились к определенному уровню концентрации элементов в окружающей их среде (минеральном субстрате, воде, атмосфере) и выработали соответствующий механизм обеспечения гомеостаза (Буровина и др., 1964). Различные области на поверхности земли отличаются от соседних по уровню содержания в них химических элементов и их соединений. Это вызывает соответствующую биологическую реакцию флоры и фауны и определяет их особенности и видовой состав. Такие области называют биогеохимическими провинциями (Виноградов, 1963).

В пределах биогеохимической провинции в естественных природных условиях геохимическая обстановка обычно стабильна. Ее резкое изменение, вызывающее эндемические заболевания или гибель флоры и фауны, редко встречается в естественных условиях и является следствием каких-либо природных катастроф. Технологическая деятельность людей — главная причина загрязнения окружающей среды — по существу является такой перманентной «катастрофой», коренным образом

Распространенность элементов первой группы периодической системы
Д. И. Менделеева в природе,
их коэффициенты водной миграции (K_x) и биологической концентрации (A_x)

Z	Элемент	Распространенность, ‰					K_x (Морозов, 1969)	A_x^*	Группа интенсивности биологического накопле- ния (Черельман, 1961)
		атомарная в камен- ных метеоритах (Виноградов, 1933, 1963)	в литосфере (Войткевич и др., 1977)	в почве (Войткевич и др., 1977)	в раститель- ной золе (Малюга, 1963)	в морской воде (Хорн, 1972)			
3	Li	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,17	0,65	$\frac{0,37}{0,34}$	III
11	Na	$7 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^0$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^0$	10 500	2,1	$\frac{3,17}{0,80}$	II/III
19	K	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^0$	$1,4 \cdot 10^0$	$3 \cdot 10^0$	380	0,8	$\frac{2,21}{1,20}$	II
	$^{40}\text{K}^{**}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	—	$\frac{2,21}{1,20}$	II
37	Rb	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,11	$\frac{1,67}{0,67}$	II/III
	$^{87}\text{Rb}^{**}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	—	$\frac{1,67}{0,67}$	II/III
55	Cs	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$< 0,11$	$n \cdot 10^{-1}$	III
29	Cu	$1 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-1}$	$\frac{10}{4,26}$	I/II
47	Ag	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	—	$\frac{10}{14,29}$	II
79	Au	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	—	$\frac{—}{232,6}$	

* Рассчитаны по данным Д. П. Малюги (1963) и А. П. Виноградова (1963). В числителе — по отношению к концентрации в почве, в знаменателе — к концентрации в литосфере.

** Рассчитаны по равновесному содержанию этих изотопов в их смеси.

нарушающей естественное природное равновесие на огромных территориях со всеми вытекающими отсюда последствиями. М. И. Будыко (1982) отмечает: «Если отсутствие изменений окружающей среды (или малость этих изменений) может замедлить эволюционный процесс, очень большие масштабы таких изменений приведут к прекращению эволюционного процесса из-за полного вымирания организмов». Поэтому нельзя допускать, чтобы отклонения, вызываемые технологической деятельностью, приводили к роковым последствиям.

Уровень содержания различных элементов и химических соединений в окружающей среде лимитируется установленными ПДК, но они установлены далеко не для всех элементов и соединений и учитывают только вредное воздействие примесей в атмосфере и воде на человека или при-

Физико-химические свойства элементов первой группы периодической системы
 Д. И. Менделеева
 (Войткевич и др., 1977; Малюга, 1963; Ферсман, 1958, 1959; Лурье, 1979; Райтер, 1968)

Z	Элемент	Строение электронной оболочки	Атомный вес	Атомные радиусы, А	Валентность	Ионные радиусы по Т. В. Войткевичу, А	Потенциал ионизации атомов (Каталитиче- ские ... , 1968), эВ	Поляризу- емость — α и поляри- зация (ак- тивная — β), по А. Е. Ферс- ману		ЭК, в условных единицах, по А. Е. Ферсману
								α	β	
3	Li	(He)2s ¹	6,939	1,55	+1	0,68	5,39	0,06	1,7	0,55
11	Na	(Ne)3s ¹	22,990	1,89	+1	0,98	5,138	0,19	1,0	0,45
19	K	(Ar)4s ¹	39,102	2,36	+1	1,33	4,339	0,91	0,6	0,36
37	Rb	(Kr)5s ¹	85,470	2,53	+1	1,49	4,176	1,90	0,5	0,33
55	Cs	(Xe)6s ¹	132,905	2,68	+1	1,65	3,893	2,85	0,4	0,30
29	Cu	(Ar)3d ¹⁰ 4s ¹	63,54	1,28	+1	0,98	7,724	—	10	0,70
					+2	0,80	—	—	—	2,10
47	Ag	(Kr)4d ¹⁰ 5s ¹	107,87	1,44	+1	1,13	7,574	—	6	0,60
79	Au	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	196,967	1,44	+1	1,37	9,233	—	5	0,65
					+3	0,91	—	—	—	—

месей в воде на рыбохозяйственное состояние водоемов. При установлении ПДК следовало бы исходить из необходимости комплексного сохранения существенных экосистем как важнейшего условия дальнейшего существования и развития человечества.

Известно, что в группах с возрастанием порядкового номера элемента его токсичность обычно увеличивается и меняются пороговые концентрации в почвах и кормах (табл. 3, 4), а у элементов первой группы периодической системы эта закономерность соблюдается не очень последовательно, так как среди щелочных элементов калий наименее токсичный металл. А. И. Перельман (1961) считает это следствием лучшего приспособления организмов к элементам, широко распространенным в земной коре, чем к редким элементам.

Токсичность элементов, а также особенности накопления их в тканях растений, во многом определяются способностью ионов проникать через клеточные мембраны. Проникающая способность больше у ионов с меньшими ионными радиусами, чем у ионов с большими (Злобинский, 1972; Кальвин, 1971). Некоторые комплексные соединения металлов обладают большей растворимостью в биологической среде, чем в водной. Это также способствует их накоплению в организме растений.

Рассмотрим некоторые свойства элементов первой группы системы, сказывающиеся на их миграции, и сведения о их биологической активности.

Литий по щелочности слабее других металлов своей подгруппы и отличается большой активной поляризацией β (табл. 2), с чем связана более трудная, чем у других щелочных элементов, растворимость его соединений и обычное для него образование двойных солей. В зоне гипергенеза Li мигрирует вместе с Fe и Mg, ионные радиусы которых ему близки.

Биологическая активность элемента слабо исследована. Известно, что Li участвует в энергетических процессах и метаболизме органических кислот (Власюк и др., 1975), положительно влияет как удобрение на урожайность и качество картофеля и томатов, увеличивает содержа-

Характеристика токсичности элементов первой группы системы Д. И. Менделеева и их соединений, а также их ПДК в атмосфере и воде водоемов (Злобинский и др., 1972; Предельно допустимые концентрации..., 1975; Saava, 1981)

Элемент	Формула соединения	ПДК _{р.з.} , мг/м ³	В воде водоемов, мг/л			Токсическое воздействие на человека
			ППК _{с.п.в.}	ППК _{г.}	ПДК _{в.}	
Литий	Li	не установлена	—	—	0,003**	Поражает желудочно-кишечный тракт, почки и центральную нервную систему. Влияет на углеводородный обмен и тканевое дыхание.
Натрий	Na	„	—	120	120***	Ион Na ⁺ практически нетоксичен.
Калий	K	„	—	50	50***	Действие сходно с Na. Пыль калийных руд нарушает обмен веществ и функции печени.
Рубидий	Rb	„	—	—	—	Токсичного действия не установлено.
Цезий	Cs	„	—	—	—	Действие, аналогичное действию K.
Медь	Cu ²⁺ CuSO ₄ *	1,0 нет	— 0,1	0,001 10	0,001*** 0,1	Пыль окислов меди вызывает «медную лихорадку», поражения полости носа, верхних дыхательных путей и кожи. Заглатывание вызывает желудочно-кишечные заболевания, воспаление почек.
Серебро	Ag	0,01	—	0,05	0,05	Серебро вызывает хроническую аргирию. Ag в малых количествах обладает вяжущими, в больших — раздражающими и прижигающими свойствами. Соли Ag вызывают поражения желудка и кишок и общее потрясение организма.
Золото	Au	не установлена	—	—	—	Соли золота могут вызвать аллергию, анемию, повреждение печени, почек и нервной системы.

* в пересчете на Cu²⁺.

** в питьевой воде.

*** в рыбохозяйственных водоемах.

ние аскорбиновой кислоты в крови животных (Бернштейн и др., 1975). В наших пробах этот элемент не был определен.

Натрий — один из наиболее распространенных элементов в гидросфере и биосфере (табл. 1). В морской воде отношение содержания Na/K равно 27,63, а в плазме крови 15,0 (Хорн, 1972), что говорит о важной биологической роли натрия в организме животных и человека. Na обладает меньшей, чем литий активной поляризацией β и большей поляризуемостью α (табл. 2), благодаря этому его соединения хорошо растворимы, легко выщелачиваются и мигрируют в воде, накапливаясь в море. Длительность пребывания ионов натрия в морской воде в процессе их круговорота в природе составляет 2,6·10⁸ лет (Хорн, 1972). Растений, концентрирующих натрий, мало. Распространены они в основном в аридных областях и в областях засоления. В их тканях концентрации натрия могут достигать 20% на сухое вещество (Виноградов,

Пороговые концентрации меди в почвах, кормах и возможные реакции организмов.
(Ковальский и др., 1971)

Материал	Характер содержания	Пределы содержания, мг/кг	Реакция организмов
Почва	Недостаточное (нижние пороговые концентрации)	<6—15	Анемия, лихушки, заболевания костной системы, эндемическая атаксия при избытке молибдена и сульфатов. Полегание и невызревание злаков, суховершинность плодовых деревьев.
	Норма	15—16	—
	Избыточное (верхняя пороговая концентрация)	>60	Анемия, гемолитическая желтуха, поражение печени, хлорозы растений.
Сухое вещество кормов	Недостаточное (нижняя пороговая концентрация)	до 3—5	—
	Норма	3—12 и выше	—
	Избыточное (верхняя пороговая концентрация)	20—40 и выше	—

Примечание. Среднее содержание Си в кормах на пастбищах СССР 6,4 мг/кг. Пороговая концентрация элемента — величина относительная, так как может повышаться или понижаться в зависимости от концентраций других элементов, вида животных, биологических состояний, сезона года и т. д.

1983). Для большинства растений его повышенные концентрации губительны.

Калий в геохимическом отношении — типичный нечетный элемент, физико-химические и энергетические свойства которого определяют его сильную щелочность и большую подвижность (Ферсман, 1958, 1959). Существенно большей, чем у лития и натрия, поляризуемостью ионов калия (табл. 2) предопределяется его легкая адсорбируемость глинистыми минералами и почвой и меньшая подвижность, чем у натрия. Некоторую роль здесь играет также меньшая, чем у натрия, растворимость солей калия в воде при низких температурах. Поэтому в составе морской воды калия существенно меньше, чем натрия. Время пребывания калия в море, в его природном круговороте, составляет $1,1 \cdot 10^7$ лет (Хорн, 1972).

Основным концентратором калия в природе является живое вещество. Будучи одним из основных питательных элементов растений, калий находит широкое применение в качестве удобрения. Корни растений способны извлекать его не только из почвенных растворов, но и из минералов. При этом селективно усваивается калий и не усваивается натрий. Роль растительности в круговороте калия весьма велика. После отмирания растений он возвращается в почву, откуда вновь частично сорбируется корнями растений, а частично выносится поверхностными и подземными водами в водоемы (Станкевич, Баталин, 1974).

Биологическую роль калия нередко связывают с содержанием в нем радиоактивного изотопа K^{40} . Действительно, существенная часть радиоактивности пород приходится на K^{40} (табл. 5). В естественных радиоактивных изотопах, содержащихся в почве и растениях, за единицу времени на долю K^{40} приходится до 80% общего числа распадов (Виногра-

Средняя радиоактивность осадочных пород, пересчитанная на Бк/кг, по данным Л. А. Перцова (1964)

Породы	Ra ²²⁶		U ²³⁸		Th ²³²		K ⁴⁰		Σ Бк/кг	Общий процент
	Бк/кг	Доля, %	Бк/кг	Доля, %	Бк/кг	Доля, %	Бк/кг	Доля, %		
Известняк	18,5	14,2	18,5	14,2	4,8	3,6	88,8	68,0	130,6	100,0
Доломит	3,7	50,0	3,7	50	—	—	—	—	7,4	100,0
Песчаник	55,5	12,3	48,1	10,7	22,2	4,9	325,6	72,1	451,4	100,0
Глина и сланцы	48,1	5,2	51,8	5,6	48,1	5,2	777,0	84,0	925,0	100,0

Таблица 6

Количество энергии приходящейся на суммарную поверхность земли от разных природных источников (Кальвин, 1971)

Источник энергии	Количество энергии, 10 ²⁰ Дж/год
УФ-излучение. Длина волны < 200 нм	18,855
Распад K ⁴⁰	1,257
Молнии	0,210
Удары метеоритов	0,210
Вулканы (лава при T=1000 °C)	0,168

дов, 1957). По количеству энергии, поступающей на поверхность земли от различных источников, K⁴⁰ стоит на втором месте после ультрафиолетового излучения солнца (Кальвин, 1971) (табл. 6).

Тем не менее имеющиеся данные о биологической роли K⁴⁰ противоречивы. П. А. Власюк предполагал, что биологическое значение природного изотопа K⁴⁰ заключается в использовании его энергии растениями для активации молекул, принимающих участие в окислительно-восстановительных процессах (Власюк, 1957). А. П. Виноградов и В. В. Ковальский на экспериментальном материале вполне обоснованно отрицают участие естественной радиоактивности K⁴⁰ в биологических процессах организмов растений и животных и утверждают, что значение имеют только химические свойства калия и его концентрация (Виноградов, Ковальский, 1957).

В табл. 7 приведены данные о содержании калия и рубидия в различных природных объектах, по Т. Ф. Боровик-Романовой (1946). Содержание радиоактивных изотопов и их активность мы определяли по количеству K⁴⁰ и Rb⁸⁷ в природной смеси изотопов.

Рубидий — типичный щелочной элемент. По своим химическим свойствам он ближе к калию, чем к натрию (табл. 2). Этим обусловлена его тесная связь с калием, от которого рубидий отличается большей поляризуемостью и величиной ионного радиуса и меньшим потенциалом ионизации. Поэтому он легче, чем калий, сорбируется глинистыми породами и почвами. Если в круговороте вещества в океан выносятся около 2,5% калия, то доля выноса рубидия составляет 0,17, а цезия 0,008% (Боровик-Романова, 1969). Время пребывания рубидия в океане в его природном круговороте меньше, чем время пребывания калия, т. е. $2,7 \cdot 10^5$ лет (Хорн, 1972). Рубидий обнаружен во всех организмах. Его концентрация в растениях зависит от содержания элемента в почве и от систематического положения растения (Боровик-Романова,

Содержания и соотношения K и Rb и их природных радиоактивных изотопов в различных природных объектах и их активность, по данным Т. Ф. Боровик-Романовой (1944, 1946)

Материал	Содержание, %		Rb/K	Содержание, %*		Активность A, Бк*			A _{Rb87} /A _{K40}
	K	Rb		K ⁴⁰	Rb ⁸⁷	K ⁴⁰	Rb ⁸⁷	Σ	
Морская вода	4·10 ⁻²	2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁴	4,76·10 ⁻⁶	5,44·10 ⁻⁶	1,14	0,16	12,07	1,34·10 ⁻²
Морские организмы	9,19·10 ⁻¹	3,4·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁴	1,09·10 ⁻⁴	9,24·10 ⁻⁵	0,85	2,81	275,46	1,03·10 ⁻²
Почвы	2,14	6·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	2,55·10 ⁻⁴	1,63·10 ⁻³	6,39	49,49	687,33	7,76·10 ⁻²
Травянистая растительность	3,2·10 ⁻¹	6,4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	3,81·10 ⁻⁵	1,74·10 ⁻⁴	4,57	5,28	100,58	5,56·10 ⁻²
Речная вода	2,16·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁷	7,4·10 ⁻⁴	2,57·10 ⁻⁸	4,35·10 ⁻⁸	1,69	1,22·10 ⁻³	6,56·10 ²	2,03·10 ⁻²
Организмы пресных вод	3,72·10 ⁻¹	2,9·10 ⁻⁴	7,8·10 ⁻⁴	4,43·10 ⁻⁵	7,88·10 ⁻⁵	1,79	2,39	113,20	2,16·10 ⁻²

* Содержание K⁴⁰ и Rb⁸⁷ и активность рассчитаны нами по их содержаниям в природной смеси изотопов.

Таблица 8

Атмосферные выпадения некоторых элементов первой группы периодической системы и их содержание в почвах и породах близлежащих районов, а также в метеоритах

Место (район) опробования	Материал	Единица измерения	Содержание элементов					Li/Na	Na/K	Au/Na	Литература
			Li	Na	K	Au	Σ				
Окрестности Ленинграда	Атмосферная аэрозоль	кг/км ² ·год	0,335±0,015	214±26	338±36	—	1,57·10 ⁻¹	0,63	—	Солюс и др., 1977	
Балтийский щит	Кристаллические сланцы	вес, %	—	1,63	2,50	—	—	0,65	—	Беус, 1972	
"	Граниты	"	—	2,62	3,58	—	—	0,73	—	"	
Русская платформа	Пески и песчанки	"	—	0,67	1,30	—	—	0,52	—	"	
"	Глины	"	—	0,53	1,92	—	—	0,28	—	"	
"	Почва (средн.)	"	—	0,63	1,36	—	—	0,46	—	Войткевич и др., 1977	
Центр Красноярского края	Атмосферная аэрозоль	кг/км ² ·год	—	22,0	8,9	1·10 ⁻³	—	2,47	4,5·10 ⁻⁵	Голенникий и др., 1981	
Там же, Сибирская платформа	Трапы и базальты	вес, %	—	1,68	0,61	—	—	2,75	—	Беус, 1972	
—	Каменные метеориты	"	3·10 ⁻⁴	0,7	0,085	1,7·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁴	8,24	2,4·10 ⁻⁵	Войткевич и др., 1977	

Белова, 1975). Отношение Rb/K в растениях меняется, но остается близким для питающей их среды (Боровик-Романова, 1944, 1946) (табл. 7). Предполагается, что рубидий выполняет какую-то, пока еще не вполне ясную, физиологическую роль в организмах растений.

Несмотря на то, что естественного радиоактивного изотопа Rb⁸⁷ в природных объектах содержится столько же или больше, чем K⁴⁰, он по своей активности значительно уступает последнему (табл. 7). На Rb⁸⁷ приходится только 0,07% (Виноградов, 1957) общей суммы распадов всех естественных радиоактивных изотопов, содержащихся в организмах. Поэтому биологическая роль его радиоактивности весьма незначительна.

Цезий — крайний элемент в ряду щелочных металлов. Это обуславливает его сильную щелочность, высокую растворимость и дисперсность соединений в природе. Ему соответствуют также малые значения энергетического коэффициента кристаллической решетки (ЭК) и потенциала ионизации (табл. 2). Цезий образует и двойные комплексные соли с малой растворимостью. Геохимически он связан с солями калия и рубидия и очень интенсивно сорбируется глинами, так как обладает наибольшей полярностью среди щелочных элементов. Биогеохимические свойства цезия мало изучены. В пользу выполнения его ионами какой-то биологической роли говорит его большее относительное накопление бурыми морскими водорослями, чем калия (Боровик-Романова, 1969).

Следует отметить, что щелочные элементы Li и Na образуют сильно гидратированные, а K, Rb и Cs — слабо гидратированные ионы. Это их свойство отражается в резко пониженном по сравнению с другими щелочными элементами коэффициенте биологической концентрации Li и Na в морских водорослях (Буровина и др., 1964).

Из литературы видно, что вопросы накопления и миграции щелочных элементов за последнее десятилетие мало привлекали внимание исследователей, а поведение этих элементов в водных экосистемах изучено значительно подробнее, чем в экосистемах суши (Морозов, 1969; Буровина и др., 1964; Солюс и др., 1977; Голенецкий и др., 1981; Хорн, 1972; Станкевич, Баталин, 1974; Боровик-Романова, 1944, 1946, 1969; Аржанова и др., 1981; Флейшман, 1982).

В умеренном климатическом поясе при гипергенных условиях только натрий из всей подгруппы щелочных металлов обладает средней миграционной способностью (K_x от 20 до 1,0) в воде (Перельман, Борисенко, 1977). Остальные элементы этой подгруппы (K, Li, Rb, Cs) показывают в этих условиях только слабую миграционную способность (K_x от 1,0 до 0,05).

Некоторая часть рассматриваемых элементов мигрирует также в глобальных атмосферных аэрозолях (Солюс и др., 1977; Голенецкий и др., 1981) (табл. 8), которые, по высказанной гипотезе (Голенецкий и др., 1981), имеют кометное или метеоритное происхождение. Не отрицая возможности участия космической пыли в образовании глобальных аэрозолей, нельзя, однако, не отметить в них большую близость отношения Na/K к отношению в породах и почвах, слагающих поверхность в районах отбора проб аэрозолей (Беус, 1972), чем в каменных метеоритах (Войткевич и др., 1977). Это говорит в пользу терригенного происхождения глобальных аэрозолей (табл. 8). Приведенные в табл. 8 данные показывают, что ежегодный вынос натрия из почв водным выщелачиванием и растениями частично может восполняться за счет выпадения аэрозолей.

Общая характеристика свойств элементов подгруппы меди приведена в табл. 2. Медь, серебро и золото существенно отличаются от щелочных металлов по физическим и химическим свойствам и больше

напоминают переходные элементы, предшествующие меди, с которыми их сближают переменная валентность, высокие потенциалы ионизации, легкость восстановления соединений, высокие активная поляризация и энергия кристаллической решетки и другие свойства. Ионы этих металлов легко адсорбируются и образуют комплексные соединения. В зависимости от валентности металла растворимость их соединений может быть как низкой, так и высокой. В гипергенных условиях медь, серебро и золото легко мигрируют. Медь — главным образом в виде сульфата, а серебро и золото — в виде различных комплексных соединений. Особенно высокую подвижность проявляет золото в районах, обогащенных NaCl. Форма нахождения золота в водах достоверно не известна. Предполагается возможность его переноса в ионной, суспензионной, коллоидной и других формах, а также в виде солей природных CN и CNS (Ферман, 1958, 1959; Черняев и др., 1969). Золото мигрирует также в составе глобальных аэрозолей (см. табл. 8) (Голенецкий и др., 1981).

В почвах медь и серебро концентрируются в верхнем, богатом органикой слое, где сорбируются глинистыми минералами и образуют комплексные соединения с гумусовыми кислотами (Аржанова и др., 1981). Из металлов этой подгруппы А. И. Перельман приводит коэффициент водной миграции только для меди $K_x = n \cdot 0,1$ (Перельман, 1961). Предполагается, что большая часть меди мигрирует со взвешенными в воде глинистыми частицами или в виде коллоидов. Сульфатная миграция Cu непродолжительна из-за выпадения меди в виде $Cu(OH)_2$. Медь интенсивно концентрируется многими растениями и коэффициент ее биологической концентрации $A_x = n \cdot 0,1 - 1$ (Перельман, 1961). Биологические концентрации серебра и золота, по А. Л. Ковалевскому (1974), соответственно изменяются в пределах $A_x = 0,2 - 10$ и $A_x = 0,001 - 20$. А. Л. Ковалевский (1974) отмечает акропетальный или нейтральный характер распределения в наземных органах древесных растений для меди и золота и базипетальный — для серебра.

В растительных организмах медь способствует синтезу белков, стимулирует фотосинтез и увеличивает продуктивность растений, ввиду чего используется в качестве удобрения. В животных организмах медь входит в состав ферментов, участвует в кроветворении и в окислительно-восстановительных процессах, а также в нормализации гормонального фона и обмена железа. В районах с недостатком меди в почвах бывают специфические эндемические заболевания сельскохозяйственных животных (см. табл. 3 и 4). Добавки меди в корма увеличивают продуктивность свиней и кроликов, но ее повышенные количества в организме человека могут вызвать гипохромную анемию и бронхиальную астму (Злобинский и др., 1972). Биологическая роль серебра и золота в жизни растений и животных не ясна. Высокий коэффициент биологической концентрации золота позволяет предполагать, что оно участвует в каких-то физиологических процессах и поэтому нужно растениям.

ЛИТЕРАТУРА

- Альтгаузен М., Маремяэ Э., Иоханнес Э., Липпмаа Э. Гипергенное разложение черных металлоносных сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, 165—169.
- Аннука Э., Кильдема К., Рыис О. Зависимость почвенной микрофлоры от компонентов промышленного ландшафта в Маарду. — В кн.: Проблемы современной экологии. Тезисы II республиканской экологической конференции. Тарту, 1982, 72.
- Аржанова В. С., Веретел Е. Ф., Елпатьевский П. В. Микроэлементы и растворимые органические вещества лизиметрических вод. — Почвоведение, 1981, 11, 50—60.

- Бернштейн Ф. Я.* и др. К биохимии лития. — В кн.: Биологическая роль и практическое применение микроэлементов. Тезисы докладов VII всесоюзного совещания. Рига, 1975, 2, 58.
- Беус А. А.* Геохимия литосферы (породообразующие элементы). М., 1972.
- Боровик-Романова Т. Ф.* О содержании рубидия в растениях. — Докл. АН СССР, 1944, 43, 168—171.
- Боровик-Романова Т. Ф.* Рубидий в биосфере. Тр. биогеохим. лабор. АН СССР, 1946, 8, 144—180.
- Боровик-Романова Т. Ф.* К биогеохимии щелочных элементов. — Геохимия, 1969, 9, 1130—1936.
- Боровик-Романова Т. Ф., Белова Е. А.* О содержании рубидия в растениях и почвах. — В кн.: Биологическая роль и практическое применение микроэлементов. Тезисы докладов VII всесоюзного совещания. Рига, 1975, 2, 11.
- Будыко М. И.* Изменения окружающей среды и смены последовательных фаун. Л., 1982.
- Буровина И. В.* и др. Щелочные элементы и эволюции морских организмов. — Ж. общ. биол., 1964, 25, 115—123.
- Власюк П. А.* Естественная радиоактивность растений и калийные удобрения. — Докл. ВАХСНИЛ, 1957, вып. 2, 3—8.
- Власюк П. А., Орхименко М. Ф., Кузьменко Л. М.* Значение лития для растений. — В сб.: Биологическая роль и практическое применение микроэлементов. Тезисы докладов VII всесоюзного совещания. Рига, 1975, 1, 15—16.
- Виноградов А. П.* Химический элементарный состав организмов и периодическая система Д. И. Менделеева. — Природа, 1933, 28—36.
- Виноградов А. П.* К химическому познанию биосферы. — Почвоведение, 1945, 7, 348—354.
- Виноградов А. П.* Изотоп K^{40} и его биологическая роль. — Биохимия, 1957, 22, вып. 1—2, 14—20.
- Виноградов А. П., Ковальский В. В.* Биологическая роль радиоактивности K^{40} у животных. — Докл. АН СССР, 1957, 113, 315—318.
- Виноградов А. П.* Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции. — Геохимия, 1963, 3, 199—214.
- Виноградов А. П.* Атомные распространенности элементов. — Геохимия, 1962, 4, 291—295.
- Войткевич Т. В.* и др. Краткий справочник по геохимии. М., 1977.
- Голенецкий С. П., Жигаловская Т. Н., Голенецкая С. И.* Роль атмосферных выпадений в формировании микроэлементного состава почв и растений. — Почвоведение, 1981, 2, 41—48.
- Грабовская Л. И., Астрахан Е. Д.* Биогеохимические и геоботанические исследования при поисках редкометалльных месторождений. — В кн.: Геология месторождений редких элементов. М., 1963, вып. 19.
- Злобинский Б. М., Иоффе В. Г., Злобинский В. Б.* Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов. М., 1972.
- Кальвин М.* Химическая эволюция. Молекулярная эволюция, ведущая к возникновению живых систем на Земле и других планетах. М., 1971.
- Каталитические свойства веществ. Справочник. Киев, 1968.
- Киррет О. Г., Поликарпов Н. Л., Луцковская Н. Л., Валдек Р. Г., Эйзен Ю. И.* О составе и свойствах диктионового сланца месторождения Маарду ЭССР. — Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-мат. н., 1957, 6, 176—183.
- Ковалевский А. Л.* Биогеохимические поиски рудных месторождений. М., 1974.
- Ковалевский В. В., Раецкая Ю. И., Грачева Т. И.* Микроэлементы в растениях и корках. М., 1971.
- Козлова М. Б., Меднис И. В., Пелекис З. С., Пелекис Л. Л.* Инструментальный нейтронно-активационный анализ растительного материала по короткоживущим изотопам. — В кн.: Тезисы докладов II всесоюзного совещания «Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды». Юрмала, 1982, 137.
- Лоог А. Р.* К геохимии нижнего ордовика Эстонии. — Тр. Ин-та геол. АН ЭССР, 1962, 10, 272—291.
- Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М., 1979, изд. 5.
- Малюга Д. П.* Биогеохимический метод поиска рудных месторождений. М., 1963.
- Михельсон Х. К.* О содержании меди и эффективности медных удобрений в почвах ЭССР. — В кн.: Труды по почвоведению и агрохимии. Тарту, 1962, 24, 422—431.
- Морозов Н. П.* К геохимии щелочных элементов в речном стоке. — Геохимия, 1969, 6, 729—739.
- Пелекис З. Э., Пелекис Л. Л., Тауре И. Я., Вейдерма М. А., Липпмаа Э. Т., Маремэ Э. Я.* Инструментальный нейтронно-активационное определение токсичных элементов в рудных продуктах с целью оценки загрязнения природной среды в районах фосфоритовых месторождений. — В кн.: Тезисы докладов

II всесоюзного совещания «Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды». Юрмала, 1982, 159—160.

Пелекис З. Э. и др. Инструментальное нейтронно-активационное определение состава проб фосфоритовых руд, диатомитовых сланцев и других природных объектов Эстонской ССР. Методы нейтронно-активационного анализа. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. н., 1984, 1, 3—8.

Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М., 1961.

Перельман А. И., Борисенко Е. Н. Интенсивность миграции и концентрации химических элементов в водах земной коры. — В сб.: Геохимия процессов миграции рудных элементов. М., 1977, 200—227.

Перцов Л. А. Природная радиоактивность биосферы. М., 1964.

Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. Л., 1975, изд. 2.

Солюс А. А., Флейшман Д. Г., Леонтьев В. Г. К вопросу о происхождении и миграции лития, натрия и калия в пресноводных экосистемах. — Геохимия, 1977, 4, 589—597.

Станкевич Е. Ф., Баталин Ю. В. О роли растительности в обогащении калием поверхностных вод. — Геохимия, 1974, 12, 1862—1868.

Ферман А. Е. Избранные труды. М., 1958, 4; 1959, 5.

Флейшман Д. Г. Щелочные элементы и их радиоактивные изотопы в водных экосистемах. Л., 1982.

Хедреярв Х., Отт Р. Экоиндикаторы тяжелых металлов в природных заповедниках Эстонии. — В кн.: Проблемы современной экологии. Тезисы II республиканской экологической конференции. Тарту, 1982, 45.

Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М., 1972.

Черняев А. М., Черняева Л. Е., Еремеева М. Н., Андреев М. И. Гидрохимия золота. — Геохимия, 1969, 4, 449—459.

Kildema, K., Rõds, O., Annuka, E. Rekultiveeritud fosforiidikarjääri mikrofloorast. — ENSV TA Toim. Biol., 1982, 31, 45—50.

Kivimägi, E. Eesti senikasutamata maavara. — Eesti Loodus. 1974, 4, 199—202; 5, 295—297.

Luha, A. Eesti NSV maavarad. Rakendusgeoloogiline ülevaade. Trt., 1946.

Saava, A. Vee kvaliteedi hindamine ja vetekaitseõuded. Metoodilisi juhiseid. Tln., 1981.

*Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР*

*Институт физики
Академии наук Латвийской ССР*

Поступила в редакцию
4/VII 1984

*Arno PIHLAK, Ello MAREMÄE, Endel LIPPMAA,
Zane PELEKIS, Ludvig PELEKIS, Imant TAURE*

METALLIDE MIGRATSIOONIST JA KONTSENTEERUMISEST MÕNINGATES EESTI NSV TAIMEDES

1. Perioodilise süsteemi esimese rühma elemendid

Artikli esimeses osas on selgitatud uurimise eesmäärke ja antud kirjanduse andmeil ülevaade perioodilise süsteemi esimese rühma elementide levikust, biogeokeemilistest omadustest ja bioloogilisest toimest pinnasele ning taimedele.

*Arno PIHLAK, Ello MAREMÄE, Endel LIPPMAA,
Zane PELEKIS, Ludvig PELEKIS, Imant TAURE*

METAL MIGRATION AND CONCENTRATION IN SOME PLANTS GROWING IN THE ESTONIAN SSR

1. Elements of the first group of the periodic table

In the first part of the article the aim of the research is explained. The authors present a survey of the distribution of the elements of the first group of the periodic table, their biogeochemical characteristics and action in soils and plants, according to the information derived from relevant literature.