

УДК 631.483:631.416.9(470.32)

## РЕДКИЕ И РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (Mn, Cr, V, Ni, Cu, Zn, Co, Mo, Be, Ti, Zr, Ga, Sr, Ba, I, B) В ПОЧВООБРАЗУЮЩИХ ПОРОДАХ ЦЕНТРАЛЬНОГО ЧЕРНОЗЕМЬЯ

© 2003 г. Н.А. Протасова

*Воронежский государственный университет*

Рассмотрены особенности содержания и распределения редких и рассеянных элементов (Mn, Cr, V, Ni, Cu, Zn, Co, Mo, Be, Ti, Zr, Ga, Sr, Ba, I, B) в основных почвообразующих породах региона. Дан детальный анализ микроэлементного состава покровных и лёссовидных глин и суглинков, супесчаных и песчаных отложений. Микроэлементный состав этих пород отражает их гранулометрический и минералогический состав.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Цель наших исследований – выяснение закономерностей в распределении редких и рассеянных элементов (микроэлементов) в почвообразующих породах Центрального Черноземья. Объектом исследований являются покровные и лёссовидные суглинки и глины Окско-Донской равнины и Среднерусской возвышенности, на которых сформировались зональные почвы региона – черноземы и серые лесные почвы, а также древнеаллювиальные и флювиогляциальные отложения, приуроченные к надпойменным террасам рек Дон, Воронеж, Хопер, Сейм, Битюг и других. Была создана база данных о содержании редких и рассеянных элементов – Cr, V, Ni, Mn, Zn, Cu, Co, Ti, Zr, Ga, Be, Ba, Sr, B, I, Mo в почвообразующих породах региона. Содержание микроэлементов в породах определено спектральным эмиссионным атомным анализом по методу трех эталонов и методом атомно-абсорбционного анализа [14]. Вариационно-статистическая обработка данных проведена с использованием программ Stadia и Excel 97.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Тяжелые минералы являются концентраторами многих рассеянных элементов. Например, Cu концентрируется в магнетите и пирите, Zn – в ильмените и турмалине, Sr – в эпидоте и сфене, Zr – в цирконе, Ti – в ильмените, рутиле, лейкоксене, сфене; Mn – в пирролизите, гранате, пироксенах, сидерите, ставролите, сфене, эпидоте и лейкоксене; Cr – в гранате, Ni и Co в пирите [7]. Чем больше тяжелых минералов в переотложенных продуктах выветривания, тем выше содержание рассеянных элементов. Однако, как правило, содержание тяжелой фракции невелико. Многие рассеянные элементы аккумулируются в высокодисперсной массе переотложенного материала, представленной преимущественно глинисты-

ми минералами. В тяжелой фракции заключена основная часть Zr и Cr. Носителями большей части элементов служат мелкообломочные и высокодисперсные силикаты; тяжелые минералы играют подчиненную роль. Основная масса одних микроэлементов связана в высокодисперсных компонентах (V, Ni, Ga), других – в мелкообломочных (Ba, Pb). Значительная часть Sr приурочена к легкорастворимым гипергенным новообразованиям [7].

В осадочных породах микроэлементный состав в значительной степени определяется миграционной способностью микроэлементов в условиях гипергенеза, а также характером и интенсивностью биологических процессов, происходящих в момент образования этих пород [8]. В.В. Добровольский отмечает, что общая геохимическая особенность покровных отложений внетропической территории – пониженное содержание преобладающей части химических элементов вследствие их выщелачивания и удаления из продуктов выветривания. Обилие обломочного кварца способствует пониженной концентрации микроэлементов в аллювии. В результате этого в песчаном аллювии Русской равнины по сравнению с лёссовидными отложениями, покрывающими междуречные пространства, в 2-3 раза меньше Cr, V, Pb, Cu [7].

Обобщенные данные об уровне содержания редких и рассеянных элементов в основных почвообразующих породах Центрального Черноземья свидетельствуют о неоднородности их микроэлементного состава, обусловленной их гранулометрическим и минералогическим составом. Корреляционный анализ данных о содержании в почвообразующих породах микроэлементов и гранулометрических фракций показывает на приуроченность некоторых элементов к определенным фракциям. Так, в илистой фракции концентрируются Mn, V, Ni ( $r=0.77-0.91$ ); в мелкопесчаной фракции – Cr, Ni ( $r=0.71-0.76$ ); в круп-

но – и среднепесчаной фракции Sr ( $r=0.98$ ). Остальные элементы образуют слабые корреляционные связи с гранулометрическими фракциями ( $r<0.7$ ). Различный характер распределения микроэлементов по гранулометрическим фракциям тесно связан с приуроченностью минералов-носителей к определенным фракциям, а также и с их количеством.

Исследованиями П.Г. Адерикина, А.Б. Беляева, Б.П. Ахтырцева установлено, что в суглинистых и глинистых породах Центрального Черноземья преобладает монтмориллонит – гидрослюдистая ассоциация минералов, с которой связана значительная концентрация Mn, Zn, Cu и Co [1,3]. Песчаные породы, которые на 95-99% состоят из кремнезема, обеднены ими.

Таблица 1

Статистические показатели распределения редких и рассеянных элементов в почвообразующих породах Окско-Донской равнины

Элемент	Покровные легкие и средние суглинки				Покровные тяжелые суглинки и глины				Кларк, мг/кг	
	n	$\bar{x} \pm s_x$	s	V, %	n	$\bar{x} \pm s_x$	s	V, %	1*	2*
Mn	10	353±69	222	62	15	418±54	209	50	1000	610
Ti	10	3350±378	1210	36	22	3923±170	800	20	4500	4500
Cr	10	34±3.1	10	29	24	81±4	21	26	83	100
V	10	48±4.8	15	31	23	80±5	23	30	90	130
Ni	10	22±2.6	8	35	23	32±2	11	34	58	95
Cu	8	11±0.2	0.7	6	12	17.3±0.5	1.8	10	47	57
Zn	8	33±8	24	72	14	52±4	7	14	83	80
Co	7	9±0.6	1.6	18	13	12±0.6	2.3	19	18	20
Mo		н. о.			10	1.6±0.07	0.3	20	1.1	2
Be	10	<1			20	1.2±0.06	0.2	16	3.8	3
Ba	10	400±23	74	19	19	509±21	93	18	650	430
Zr	10	306±34	110	35	20	336±23	104	31	170	200
Sr	10	64±8	24	38	10	118±25	76	64	340	450
B	10	30±2	7	25	26	45±3	14	30	12	100
I		н. о.			10	2.9±0.3	0.9	31	0.3	1

**Примечание:** n – количество образцов;  $\bar{x}$  – среднее арифметическое, мг/кг;  $s_x$  – ошибка среднего арифметического; s – среднее квадратическое отклонение; V – коэффициент варьирования; % н. о. – не определено, 1\* – кларк литосферы [5], 2\* – среднее содержание микроэлементов в осадочных породах [6]

Таблица 2

Статистические показатели распределения редких и рассеянных элементов в почвообразующих породах Среднерусской возвышенности

Элемент	Лёссовидные легкие и средние суглинки				Лёссовидные тяжелые суглинки и глины			
	n	$\bar{x} \pm s_x$	s	V, %	n	$\bar{x} \pm s_x$	s	V, %
Mn	12	228±19	65	23	27	488±30	154	30
Ti	15	3300±88	330	10	25	4100±230	1100	27
Cr	15	51±4	15	29	25	78±5	23	29
V	15	55±5	16	29	26	76±6	30	39
Ni	15	21±0.8	3	15	25	30±2	8	27
Cu	15	10.1±0.3	1.1	11	23	14.8±0.5	2.2	15
Zn	16	33.8±0.5	1.9	6	25	51.2±1.1	5.6	11
Co	15	7.4±0.2	0.9	12	23	10.1±0.1	1.2	12
Mo	10	1.4±0.2	0.6	42	19	1.6±0.1	0.2	15
Be	20	<1			21	1.1±0.03	0.1	10
Ba	20	502±10	45	9	23	524±17	83	16
Zr	10	400±53	171	43	20	288±23	102	35
Sr	10	68±7	21	30	20	132±14	57	43
B	12	33±3	9	27	22	46±3	12	27
I	5	1±0.3	0.6	60	20	2±0.2	1	50

Кларк концентрации Mn в почвообразующих породах региона относительно литосферы составляет 0,4, что свидетельствует о рассеянии элемента в них ( $K_k$  – отношение содержания элемента в породе к кларку литосферы). Почвообразующие породы Окско-Донской равнины и Среднерусской возвышенности характеризуются пониженным количеством Mn по сравнению с породами Европейской части страны. Максимальное количество элемента обнаружено в тяжелых суглинках и глинах (табл. 1, 2). В глинах, характеризующихся высоким содержанием коллоидной фракции и преобладанием минералов монтмориллонитового типа, адсорбируется наибольшее количество микроэлементов, в том числе и Mn. В илистой фракции почвообразующих пород накапливается 38-49% его валового содержания. В средних и легких суглинках Mn содержится меньше. Минимальное количество элемента найдено в супесях и песках (табл. 3). Уровень содержания валового Mn в почвообразующих породах Среднерусской возвышенности и Окско-Донской равнины примерно одинаковый – ниже кларка Mn в литосфере и в коре выветривания докембрийских пород Воронежской антеклизы. Пределы колебаний количества Mn в лёссовидных глинах и суглинках довольно широкие – от 160 до 800 мг/кг, коэффициент варьирования достигает 30-50%. Содержание подвижного Mn в породах колеблется от 1,5 до 33 мг/кг в зависимости от гранулометрического состава (табл. 4). В растворимом состоянии находится от 1 до 7% элемента, так как большая часть его концентрируется в труднорастворимом пиролюзите. Наличие карбонатов в породах также ограничивает подвижность Mn.

Средний уровень содержания Cr во всех почвообразующих породах региона ниже кларка литосферы и осадочных пород ( $K_k Cr=0.7$ ). Легкие и средние суглинки содержат элемента в 1,5-2,5 раза меньше, чем тяжелые суглинки и глины. В песках обнаружены его следы, так как в них преобладают кварц и полевые шпаты и мало акцессорных минералов, с которыми в основном связан Cr. Количество Cr в почвообразующих породах варьирует в очень широких пределах – от 25 мг/кг в легких суглинках до 120 мг/кг в глинах, коэффициент варьирования при этом составляет во всех группах пород 29%. В литературе есть сведения о том, что Cr концентрируется во фракциях мельче 0,01 мм, так как в более крупных фракциях Cr не фиксируется либо присутствует в очень малых количествах [7]. Корреляционный анализ данных о содержании элемента в тяжелых суглинках и глинах региона показывает иную картину. Наиболее тесная связь обнаруживается между количеством Cr и содержанием мелкопесчаной фракции и очень слабая – с содержанием ила. Такое поведение Cr вполне объяснимо, если учитывать способность этого элемента накапливаться в карбонатных новообразованиях и в тяжелых минералах, приуроченных к крупным фракциям.

Средний уровень количества V в почвообразующих породах региона уступает его кларку в литосфере ( $K_k V=0.7$ ). Так же, как и для Cr, для V характерна дифференциация в зависимости от гранулометрического состава пород. Тяжелые суглинки и глины содержат больше V, чем легкие и средние суглинки. Следы V (менее 10 мг/кг) обнаружены в песках. Диапазон колебаний содержания V очень широкий – от 35 мг/кг в

Таблица 3

Содержание редких и рассеянных элементов в древнеаллювиальных и флювиогляциальных супесях и песках Центрального Черноземья, мг/кг

I	Mn	Ti	Ni	Cu	Zn	Co	Mo	Ba	Zr	Sr	B
0.1-0.2	73-270	100-2100	Сл.-13	2,2-4,5	12-12,4	3-3,5	0,6-0,7	Сл.-360	Сл.-360	22-58	10-20

Таблица 4

Содержание подвижных соединений микроэлементов в почвообразующих породах Центрального Черноземья, мг/кг

Содержание	Mn	Cu	Zn	Co	Mo	B	I
Лёссовидные тяжелые суглинки и глины							
Среднее	10,9	2,1	0,14	0,8	0,09	0,68	0,03
Lim	1,5-33,4	1,2-4,4	0,02-0,26	0,5-1	0,04-0,13	0,18-1,66	0,02-0,05
Лёссовидные легкие и средние суглинки							
Среднее	5,3	1,8	0,17	0,9	0,03	0,31	не обн.
Lim	1,7-14	1-2,9	0,08-0,3	0,4-1,5	0,01-0,11	0,16-0,57	-
Древнеаллювиальные и флювиогляциальные пески и супеси							
Среднее	5	0,6	не обн.	0,7	0,01	0,07	не обн.
Lim	1,6-8,4	0,3-0,9	« - »	0,4-1	0-0,02	0,04-0,1	« - »

легких суглинках до 160 мг/кг в глинах. Варьирование концентрации V внутри групп пород достигает 29-39%.

Почвообразующие породы региона отличаются крайне низким уровнем содержания Ni в сравнении с кларком литосферы и осадочных пород ( $K_k Ni=0.4$ ). Особенно мало Ni (<10 мг/кг) найдено в песках и супесях, больше – в легких и средних суглинках (21-22 мг/кг) и максимальное количество – в тяжелых суглинках и глинах (30-32 мг/кг). Для Ni характерна довольно высокая степень пространственного варьирования (V=15-35%). Пределы колебаний в содержании Ni в породах разного гранулометрического состава очень широкие – от 13 мг/кг в легких суглинках до 70 мг/кг в глинах. Наиболее сильная корреляционная связь Ni с илом в породах региона обусловлена его поглощением глинистыми минералами, а с мелкопесчаной фракцией – поглощением гидроксидами Fe, Al, Si.

Почвообразующие породы региона характеризуются невысоким содержанием Cu – 10-17 мг/кг, что значительно ниже ее кларка в литосфере ( $K_k Cu=0.3$ ). Увеличена концентрация Cu до 14-17 мг/кг в лёссовидных суглинках и глинах, что обусловлено накоплением этого элемента в илистой и тонкопылеватой фракциях и подтверждается данными корреляционного анализа. Пески содержат наименьшее количество элемента (2 мг/кг). Для Cu характерна невысокая степень варьирования (V=6-15%). Пределы колебаний в ее содержании составляют от 10 до 21 мг/кг. Количество подвижной Cu в почвообразующих породах колеблется от 1 до 3 мг/кг, что составляет 10-20% валового содержания.

Количество Zn в почвообразующих породах региона ниже кларка литосферы, и для него характерно рассеяние ( $K_k Zn=0.5$ ). Наиболее высокие концентрации этого микроэлемента обнаружены в глинах и тяжелых суглинках (51-52 мг/кг при колебании от 39 до 61 мг/кг), меньшие – в легких и средних суглинках (33 мг/кг при колебании от 30 до 40 мг/кг) и наименьшие – в песках (7-12 мг/кг). Повышенное содержание Zn в тяжелых суглинках и глинах связано с накоплением его в илистой, тонко – и среднепылеватой фракциях и с карбонатностью ( $r=0.64$ ). Почвообразующие породы Среднерусской возвышенности и Окско-Донской равнины имеют одинаковый уровень содержания валового Zn, но разную степень пространственного варьирования, достигающую 72% в легких и средних суглинках Окско-Донской равнины. Для пород региона характерна очень низкая концентрация подвижного (обменного) Zn (0.02-0.3 мг/кг). Слабая подвижность элемента, составляющая 1-2%, связана с малой растворимостью его соединений в щелочной среде.

Содержание Co в почвообразующих породах региона колеблется от 6 до 13 мг/кг. В среднем породы содержат Co значительно меньше кларка литосферы, и для него характерно сильное рассеяние ( $K_k Co=0.3$ ). Наиболее высокие концентрации Co обнаружены в покровных лёссовидных тяжелых суглинках и глинах Окско-Донской равнины (табл. 1, 2). Наименьшие концентрации его отмечаются в лёссовидных легких и средних суглинках Среднерусской возвышенности (7.4 мг/кг). Повышенное содержание Co в породах тяжелого гранулометрического состава связано с небольшим накоплением его в илистой, тонко – и среднепылеватой фракциях, хотя, как отмечено П.Г. Адерихиным и М.Т. Копаевой, это накопление выражено менее значительно, чем Zn и Cu [2]. Количество Co в породах тесно коррелирует с их карбонатностью ( $r=0.75$ ). Для Co характерна невысокая вариабельность (V=12-19%). Подвижного (обменного) Co почвообразующие породы региона содержат немного (0.5-1 мг/кг), что составляет 5-14% валового количества. Особенно бедны им пески и супеси [11].

Среднее количество Mo в почвообразующих породах региона оказалось значительно ниже этих величин. В.В. Добровольский относит Mo к группе микроэлементов, малохарактерных для четвертичных отложений Русской равнины и обнаруживающихся очень редко [7]. Относительно литосферы в изучаемых породах происходит небольшое концентрирование элемента ( $K_k=1.4$ ). Почвообразующие породы Окско-Донской равнины и Среднерусской возвышенности не различаются по запасам Mo (табл. 1, 2). Практически нет различий в содержании Mo в глинах и тяжелых суглинках, легких и средних суглинках. Не обнаружено корреляционных связей между содержанием Mo и гранулометрических фракций в породах, так как этот элемент входит в состав первичных и вторичных минералов, находящихся в различных фракциях. Концентрация Mo во флювиогляциальных и древнеаллювиальных песках в 2 раза меньше, чем в суглинках и глинах (табл. 3). Распределение Mo в породах тяжелого гранулометрического состава довольно однообразное (V=15-20%). Пределы колебаний в содержании Mo в породах региона не столь велики – от 0.65 мг/кг в песках до 1.97 мг/кг в глинах. Количество подвижного (обменного) Mo варьирует от 0.01 мг/кг в песках до 0.13 мг/кг в глинах (табл. 4). В отношении распределения подвижного Mo в породах наблюдается четкая зависимость его содержания от гранулометрического состава. Между количеством подвижного Mo и глинистых частиц в породах существует довольно сильная прямая коррелятивная связь ( $r=0.76$ ), свидетельствующая о приуроченности растворимых соединений

Мо к глинистой фракции. В подвижном состоянии находится не более 10% элемента, что обусловлено слабой растворимостью карбонатов Мо, образующихся в щелочной среде.

Среднее содержание Ве в тяжелых суглинках и глинах Центрального Черноземья составляет 1.1-1.2 мг/кг, что в 3 раза ниже кларка литосферы и осадочных пород (табл. 1, 2). Ве крайне рассеян в породах региона ( $K_{\kappa} \text{ Ве}=0.3$ ). В легких и средних суглинках, а также в песках и супесях найдены следовые количества этого элемента ( $<1$  мг/кг). Присутствие Ве в породах тяжелого гранулометрического состава объясняется тем, что он активно сорбируется тонкодисперсными системами. Пределы колебаний содержания элемента в тяжелых суглинках и глинах довольно узкие – от 1 до 2.5 мг/кг. Распределение его однообразное – коэффициент варьирования не превышает 14%.

Среднее содержание Тi в лёссовидных тяжелых суглинках и глинах региона близко к его кларку в литосфере и осадочных породах, а в лёссовидных легких и средних суглинках оно несколько меньше (табл. 1, 2). Больших различий в содержании Тi в породах разного гранулометрического состава не обнаружено. Исключение составляют флювиогляциальные и древнеаллювиальные пески, которые содержат Тi значительно меньше. Пределы колебаний содержания элемента в глинах и суглинках довольно широкие (1400-6600 мг/кг), вследствие чего коэффициент вариации достигает 20-36%. В почвообразующих породах региона происходит небольшое рассеяние Тi относительно литосферы ( $K_{\kappa} \text{ Тi}=0.8$ ).

Почвообразующие породы региона имеют более высокий уровень содержания Zr по сравнению с кларком литосферы и осадочных пород (табл. 1, 2). Кларк концентрации ( $K_{\kappa} \text{ Zr}=2$ ) довольно высокий, что свидетельствует о его заметном концентрировании в породах. Самое высокое количество Zr свойственно легким и средним суглинкам Среднерусской возвышенности. Это связано с накоплением элемента в пылеватых фракциях, преобладающих в легких и средних суглинках, что отмечается многими исследователями [4, 8]. В других породах, включая пески и супеси, значимых различий в среднем количестве Zr не наблюдается, хотя вариабельность его содержания даже в породах одинакового гранулометрического состава достигает 31-43%.

Ga, будучи элементом-гидролизатом, имеет геохимическое родство с Тi и Zr. Оно определяется их общей способностью к гидролизу с образованием многоядерных полимерных комплексов и последующим осаждением в виде гидроксидов [4, 9]. В отличие от Тi и Zr, Ga тяготеет к глинистым минералам и концентрируется органическим веществом. Как от-

мечает А.И. Перельман, для этого элемента характерны низкая контрастность миграции и слабая миграция с органическими комплексами, и частично он может мигрировать в сильноокислой среде [10]. Количество его в глинистых породах осадочного чехла Воронежской антеклизы значительно ниже кларкового и в отдельных случаях достигает кларка литосферы (19 мг/кг), но заметно уступает кларку глинистых пород (30 мг/кг) [12]. Содержание Ga в почвообразующих породах региона колеблется в сравнительно небольших пределах – от 16 до 35 мг/кг и составляет в среднем 25 мг/кг. Относительно литосферы наблюдается незначительное концентрирование этого элемента ( $K_{\kappa} \text{ Ga}=1.3$ ). Для него характерна слабая прямая корреляционная связь с илистой и мелкопесчаной фракциями.

Sr химически очень активен, образует устойчивые истинные растворы; легко выщелачивается из горных пород при выветривании и мигрирует с поверхностными водами. Возможна его миграция в коллоидальном состоянии и в виде механических взвесей. Среднее содержание Sr в осадочных породах составляет 450 мг/кг [8], что в несколько раз превышает средний уровень содержания его в почвообразующих породах региона (табл. 1, 2). Для Sr характерно сильное рассеяние в данных породах относительно литосферы ( $K_{\kappa} \text{ Sr}=0.3$ ). Наибольшая концентрация Sr обнаруживается в тяжелых суглинках и глинах (118-132 мг/кг), минимальная – в песках и супесях (58 мг/кг). Легкие и средние суглинки занимают промежуточное положение – 64-68 мг/кг. Согласно данным корреляционного анализа, Sr приурочен не только к илистой фракции, а и к песчаной, так как он входит в состав карбонатных новообразований и в виде изоморфной примеси в породообразующие и акцессорные минералы. Из работ многих авторов следует, что содержание Sr в почвообразующих породах зависит прежде всего от их карбонатности [5-8]. Как и всякий подвижный элемент, Sr имеет высокую вариабельность распространения даже в породах одинакового гранулометрического состава, достигающую 64%. Диапазон колебаний в содержании элемента также очень широкий – от 42 до 460 мг/кг. В карбонатных породах отмечается более высокое содержание Sr.

Средний уровень содержания Ва в почвообразующих породах Центрального Черноземья близок к этой величине, но ниже кларка литосферы (табл. 1, 2). Накопления Ва в этих породах относительно литосферы не происходит ( $K_{\kappa} \text{ Ва}=0.7$ ). Для него характерно однообразное распределение в суглинках и глинах с колебаниями от 300 до 690 мг/кг ( $V=9-19\%$ ). В супесях и песках среднее количество Ва понижает-

ся до 360 мг/кг. Результаты корреляционного анализа показывают на прямую коррелятивную связь элемента с мелкопесчаной фракцией, что обусловлено присутствием Ba в некоторых первичных минералах и карбонатных новообразованиях.

Уровень содержания I в почвообразующих породах Центрального Черноземья (за исключением флювиогляциальных и древнеаллювиальных песков) намного превосходит его кларк в литосфере и выше среднего содержания элемента в осадочных породах (табл. 1, 2). Концентрирование I в почвообразующих породах региона относительно литосферы достигает больших размеров ( $K_k I=7$ ). Это свидетельствует о том, что почвообразующие породы затронуты процессами почвообразования, в результате чего в них обнаруживается 0.3-0.5% гумуса и наблюдается интенсивное концентрирование элемента. По запасам I почвообразующие породы региона располагаются в следующий ряд: покровные лёссовидные тяжелые суглинки и глины Окско-Донской равнины > лёссовидные тяжелые суглинки и глины Среднерусской возвышенности > лёссовидные легкие и средние суглинки Среднерусской возвышенности > флювиогляциальные и древнеаллювиальные супеси и пески. Запасы I в глинах и суглинках региона на порядок выше, чем в песках. Уровень концентрации I в почвообразующих породах зависит, прежде всего, от их гранулометрического состава. Между содержанием I и физической глины в породах региона обнаружена прямая коррелятивная связь ( $r=0.64$ ). Она обусловлена тем, что глины очень богаты коллоидными водными силикатами, хорошо сорбирующими I. Кроме того, на содержание I в глинах оказывают влияние климатические условия. Глины, залегающие в северной части региона, содержат I от 0.74 до 2.09 мг/кг (в среднем 1.6 мг/кг), а в южной части – от 2.18 до 3.62 мг/кг (в среднем 2.9 мг/кг). Таким образом, по мере движения на юг и усиления засушливости климата происходит накопление I в почвообразующих породах тяжелого гранулометрического состава вследствие меньших потерь I в процессе выщелачивания. Повышенное содержание I в глинах южной части региона связано еще и с их значительной карбонатностью. Корреляционный анализ данных о содержании элемента и гранулометрических фракций в тяжелых суглинках и глинах свидетельствует о слабой связи между ними, что на первый взгляд противоречит хорошо известному факту поглощения I глинистыми частицами. Это противоречие можно объяснить тем, что в выборку были включены породы тяжелого гранулометрического состава с примерно одинаковым количеством илстых частиц. При включении в выборку пород разного состава полу-

чаются более высокие значения коэффициентов корреляции, подтверждающие прямую корреляционную связь между содержанием I и глинистых частиц. Почвообразующие породы Окско-Донской равнины заметно богаче I, чем аналогичные породы Среднерусской возвышенности. В условиях плоскостного рельефа с невысоким залеганием грунтовых вод в покровных лёссовидных глинах и суглинках происходит гидrogenная аккумуляция I.

Распределение I в почвообразующих породах региона характеризуется очень высокой вариабельностью ( $V=31-60\%$ ), обычной для элементов с высокой миграционной способностью. Амплитуда колебаний в содержании I в породах даже одного гранулометрического состава очень велика. Пределы колебаний в содержании I в глинах составляют 0.74-3.62 мг/кг, в тяжелых суглинках – 0.53-2.32 мг/кг, в средних и легких суглинках – 0.41-1.57 мг/кг, в песках – 0.16-0.22 мг/кг. Количество водорастворимого I в почвообразующих породах региона колеблется от 0.02 до 0.14 мг/кг, т. е., в растворимом состоянии находится не более 6% валового содержания элемента (табл. 4). Низкая степень подвижности I обусловлена его сильным рассеянием в минералах. Кроме того, щелочная среда ограничивает подвижность I.

Среднее содержание B в почвообразующих породах Окско-Донской равнины и Среднерусской возвышенности находится примерно на одном уровне (30-46 мг/кг), при колебании от 12 до 80 мг/кг, т. е., почти совпадает со средним содержанием его в аналогичных породах Европейской части страны (табл. 1, 2). Максимальное количество B (80 мг/кг) обнаружено в покровных лёссовидных суглинках и глинах центральной, наиболее пониженной, части Окско-Донской равнины. По данным И.В. Якушевской и А.Г. Мартыненко, почвенно-грунтовые воды этого района обогащены B (37-40 мкг/л) [13]. B является активным водным мигрантом, и при близком залегании грунтовых вод не исключена гидrogenная миграция его в почвообразующие породы. Относительно литосферы в глинах и суглинках наблюдается интенсивное накопление B ( $K_k B=3$ ), вследствие затронутости пород почвообразовательным процессом. Минимальное количество B обнаружено во флювиогляциальных и древнеаллювиальных отложениях легкого гранулометрического состава (10-20 мг/кг). Разница в среднем содержании B в легких и средних суглинках (30-33 мг/кг) и тяжелых суглинках и глинах (45-46 мг/кг) незначительна. Исследования П.Г. Адерикина и А.Б. Беляева показали, что основной минерал B – турмалин – находится главным образом во фракциях крупной и средней пыли [1]. Известно также и то, что глинистые минералы

## Отношение геохимических пар элементов в почвообразующих породах Центрального Черноземья

Почвообразующие породы	Ni:Co	V:Cr	Zn:Cu	Ti:Zr
Окско-Донская равнина				
Покровные легкие и средние суглинки	2.5	1.4	3	11
Покровные тяжелые суглинки и глины	2.7	1	3	12
Среднерусская возвышенность				
Лёссовидные легкие и средние суглинки	2.8	1.1	3.4	8
Лёссовидные тяжелые суглинки и глины	3	1	3.5	14

связывают значительное количество В, поэтому он присутствует и в илистой фракции. Суммарное же содержание этих фракций в глинах и суглинках примерно одинаковое. Тесных корреляционных связей с гранулометрическими фракциями В не образует. Пространственное варьирование содержания В в породах невелико ( $V=12-30\%$ ). Растворимая часть В частично концентрируется в физической глине, ( $\tau=0.5$ ). Поэтому концентрация растворимого В в глинах в 2 раза больше, чем в суглинках (табл. 4). Очень мало водорастворимого В обнаружено в песках, в которых содержание физической глины не превышает 10%. Степень подвижности В в породах чрезвычайно низка – 1-2%, что обусловлено концентрированием элемента в устойчивых к выветриванию акцессорных минералах. Щелочная среда также ограничивает подвижность В.

Итак, микроэлементный состав почвообразующих пород Центрального Черноземья можно представить в виде ряда:

$Ti > Ba > Mn > Zr > Sr > Cr$ ,  $V > Zn > B > Ni > Ga > Cu > Co > I$ ,  $Mo > Be$ .

Этот ряд довольно близок к ряду микроэлементов в коренных породах Воронежской антеклизы [12]. Количество микроэлементов в них, кроме Мо, Ве, Ва, в процессе выветривания существенно изменяется. Отношение геохимических пар элементов (Ni:Co; V:Cr; Ti:Zr; Zn:Cu) в породах различного гранулометрического состава довольно постоянное (табл. 5). Это свидетельствует о генетической близости почвообразующих пород Окско-Донской равнины и Среднерусской возвышенности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выветривании горных пород, разрушении первичных и образовании вторичных минералов происходят рассеяние микроэлементов и их перераспределение между отдельными компонентами минерального субстрата. Формирование микроэлементного состава почвообразующих пород региона обусловлено их гранулометрическим и минералогическим составом, а также характером коренных пород Воронежской антеклизы.

Разница в количестве микроэлементов в суглинках и глинах весьма существенна для Cr, V, Ni, Cu, Zn, Sr, I и мало существенна для Ti, Mn, Co, Mo, Zr, B, Be, Ba, Ga, что обусловлено определенной приуроченностью микроэлементов к различным гранулометрическим фракциям. Влияние минералогического состава пород на их микроэлементный состав определяется количеством кварца, глинистых и акцессорных минералов. Кварц, почти лишенный микроэлементов, выполняет в известной мере роль регулятора уровня последних. Глинистые минералы, благодаря своей большой адсорбирующей способности, поглощают мигрирующие ионы микроэлементов и повышают уровень их концентрации в породах. Подлинными концентраторами многих микроэлементов являются акцессорные минералы.

По сравнению со средним содержанием микроэлементов в осадочных породах почвообразующие породы региона обеднены всеми микроэлементами, за исключением Ва, Zr и I. Относительно литосферы в них концентрируются Zr, Ga, Mo, B и I. Интенсивная концентрация В и I в почвообразующих породах часто связана с их гидрогенной миграцией. Для остальных элементов характерно рассеяние.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адерихин П.Г., Беляев А.Б. // Почвоведение и проблемы сельского хозяйства. Минералогический состав и свойства почв. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1973. С. 5-36.
2. Адерихин П.Г., Копалева М.Т. // Агрохимия. 1979. № 1. С. 90-94.
3. Ахтырцев Б.П. Серые лесные почвы Центральной России. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1979. 232 с.
4. Беус А.А. // Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. М.: Наука, 1964. Т. 1. С. 94-132.
5. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.
6. Виноградов А.П. // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571.

7. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М.: Высшая школа, 1998. 413 с.
8. Ковда В.А. Основы учения о почвах. М.: Наука, 1973. Кн. 2. 468 с.
9. Металлы в осадочных толщах. М.: Наука, 1964. 445 с.
10. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 342 с. 12.
11. Протасова Н.А., Щербаков А.П., Копцева М.Т. Редкие и рассеянные элементы в почвах Центрального Черноземья. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1992. 168 с.
12. Савко А.Д. // Литология и геохимия осадочных отложений Воронежской антеклизы. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1993. С. 5-35.
13. Самойлова Е.М., Якушевская И.В. // Научн. докл. высш. шк. Биол. науки. 1969. № 4. С. 79-84.
14. Физико-химические методы исследования почв / Под ред. Н.Г. Зырина, Д.С. Орлова. М.: Изд-во Московск. ун-та, 1980. 382 с.