УДК 550.47

Аккумуляция химических элементов почвенно-растительным покровом Северо-Кавказской геохимической провинции

В.А.АЛЕКСЕЕНКО[1,2,3]✉, **Н.В.ШВЫДКАЯ**[4], **Дж.БЕК**[5], **А.В.ПУЗАНОВ**[3], **А.В.НАСТАВКИН**[2]
[1] *Государственный морской университет имени адмирала Ф.Ф.Ушакова, Новороссийск, Россия*
[2] *Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
[3] *Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул, Россия*
[4] *Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т.Трубилина, Краснодар, Россия*
[5] *Университет Барселоны, Барселона, Испания*

***Как цитировать эту статью*:** Аккумуляция химических элементов почвенно-растительным покровом Северо-Кавказской геохимической провинции / В.А.Алексеенко, Н.В.Швыдкая, Дж.Бек, А.В.Пузанов, А.В.Наставкин // Записки Горного института. 2021. Т. 247. С. 141-153. DOI: 10.31897/PMI.2021.1.15

***Аннотация*.** Многолетние исследования Северо-Кавказской геохимической провинции позволили установить местные кларки и кларки концентрации (рассеяния) химических элементов в горных породах, почвах и растениях. Рассматриваемую провинцию характеризует ряд региональных особенностей. Ассоциации элементов, находящихся в повышенных и пониженных концентрациях, часто определяются преобладающим составом горных пород (карбонатно-терригенные, терригенные, магматические). Изучение средних содержаний ряда химических элементов в почвах провинции показало, что в ассоциацию аккумулированных элементов входят металлы с различными миграционными особенностями. Так, несмотря на довольно близкие размеры ионных радиусов, для Pb, Zn, Cu, Li (судя по ионному потенциалу) характерно образование катионов, а Mn, Mo, Zr образуют сложные комплексные ионы. На сероводородных барьерах, в основном, осаждаются Zn, Cu, Pb, а Mo, Co, Mn – на кислородных. Для Cu, Zn, Mo, Co биогенное накопление играет существенную роль, а для Pb, Ni оно практически отсутствует. Величины абсолютного разброса элементов не достигли экологически опасных значений, но свидетельствуют о довольно интенсивной миграции. В древесных растениях наиболее интенсивно накапливаются Ba, Nb, Sc, Sr, Zn. Специфические природные условия, характеризующие Северо-Кавказскую геохимическую провинцию, должны оказывать влияние на развитие техногенеза и его последствия.

***Ключевые слова*:** геохимия почв; фитоаккумуляция; геохимические ассоциации; фитомасса; региональный геохимический фон

Введение. Изучение процессов аккумуляции химических элементов почвенно-растительным покровом геохимических провинций представляет значительный теоретический и практический интерес для характеристики условий окружающей среды. На ключевые явления миграции в провинциях, кроме основополагающих геохимических особенностей горных пород, значительно влияют климатические, геоморфологические, биогеохимические и почвенно-геохимические особенности обособляемых территорий.

Средние содержания химических элементов в таких геохимических системах, как горные породы, почвы и живые организмы геохимических провинций, получили название соответствующих региональных или местных кларков [1, 3]. Величины их отношений, соответственно к кларкам литосферы (определенных типов горных пород), почв Земли и живого вещества, В.И.Вернадский предложил именовать кларками концентраций КК [7]. Если эти величины меньше единицы, рассчитываются отношения кларков Земли к местным кларкам, а полученное значение обычно называют кларком рассеяния КР [1, 3].

Изучаемая территория (особенно центральная и западная части) характеризуется наличием разнообразных многочисленных месторождений полезных ископаемых (полиметаллов, ртути, меди и цинка, золота, нефти и газа, вольфрама и молибдена). Большинство из них расположено в труднодоступных районах Северного Кавказа. С освоением этих месторождений была связана работа значительной части местного населения. К сожалению, многие из этих месторождений уже отработаны, рабочие горнорудной промышленности стали безработными, что составляет особую проблему для данного региона. Поиски новых месторождений часто затруднены малой степенью обнаженности в лесных ландшафтах и особенностями рельефа. В этих условиях, при преобладании отдельных каньонообразных врезов и при иногда кажущейся хорошей обнаженности геохимические данные полученные, например, при шлиховом опробовании и поисках по первичным

ореолам, малоинформативны. В связи с этим в регионе к числу наиболее перспективных относятся геохимические поиски по вторичным литохимическим и биогеохимическим ореолам [2]. Поэтому изучение процессов миграции и аккумуляции химических элементов в почвенно-растительном покрове в конкретных условиях ландшафтов Северного Кавказа (в первую очередь лесных) стало одной из важнейших задач в рассматриваемом регионе.

Важное значение имеет изучение аккумуляции элементов почвенно-растительным покровом и для оконтуривания вторичных геохимических полей, соответствующих районам и узлам месторождений полезных ископаемых. Они были предсказаны одним из авторов (В.А.Алексеенко) и впервые выявлены на ландшафтно-геохимической основе для западных и центральных частей Северо-Кавказской геохимической провинции. Этим, а также установлением границ потенциального образования месторождений, объясняется особое внимание к указанным частям провинции в данной статье.

На природные процессы миграции-концентрации химических элементов, а, следовательно, на их распространенность и распределение, во многих геохимических провинциях (особенно с явно выраженными геохимическими барьерами [17], часто связанными с многочисленными отрабатываемыми месторождениями, с развитым сельскохозяйственным производством и с большим числом населенных пунктов) [24, 26, 29] дополнительно накладываются многочисленные техногенные факторы миграции и концентрации. Так как горные породы, почвы, растения, воды в различных геохимических провинциях отличаются ассоциациями химических элементов, находящихся в повышенных и пониженных концентрациях, то последствия одного и того же процесса техногенеза в различных геохимических провинциях могут существенно отличаться [23, 25, 27, 28], часто это касается даже развития заболеваний животных и человека. Очевидно, что изучение геохимических особенностей провинций, кроме научных целей и поисков месторождений, имеет огромное экологическое значение.

Методика и материал исследования. Основу работы составляют данные, полученные при обработке материалов ландшафтно-геохимического картографирования, дважды проводимого с интервалом 13 лет, на территории Северо-Кавказской геохимической провинции в масштабе 1: 500 000. Эти работы включали опробование почв, коренных горных пород и основных растений по сетке 5×5 – 5×7 км. На отдельных участках провинции практически ежегодно проводилось площадное опробование почв горных пород и основных растений (обычно около трех). На полностью задернованных участках работы сопровождались проходкой с последующим отбором коренных горных пород и почв более 300 шурфов и небольших расчисток. Размер участков детализации колебался в широких пределах: от нескольких километров на отработанных месторождениях до всего Черноморского побережья Краснодарского края. На рассматриваемых участках шаг отбора проб менялся от 2-5 м до 200 м. Контроль опробования осуществлялся в объеме 3-5 % от числа рядовых проб. Его результат позволяет считать работы хорошими. Все полевые работы проводились под руководством и при непосредственном участии авторов статьи.

По результатам впервые проведенного на большой территории ландшафтно-геохимического картографирования в масштабе 1:500 000 были в 1988 и в 2000 гг. изданы карты геохимических ландшафтов [13, 14]. Только с их использованием стало возможным по результатам анализов проб, отобранных в масштабе 1:500 000, выделение вторичных литохимических и биогеохимических полей рассеяния, соответствующих районам и узлам месторождений полезных ископаемых.

Всего при проведении работ было отобрано (вместе с контрольными) более 30 000 проб. Из них горных пород – свыше 3 800, почв – свыше 8 200, растений – свыше 15 000. Все пробы подвергались спектральному анализу (у растений анализу подвергалась зола) в аттестованной Центральной испытательной лаборатории Северо-Кавказского ПГО. Внутрилабораторный и внешний контроль составлялся по 3-5 % от числа рядовых анализов. Для внешнего контроля были выбраны лаборатории НИИ Геохимии биосферы (Новороссийск), Магадангеологии (Магадан), Института геологии рудных месторождений (Москва), НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (Ростов-на-Дону). Вычисление погрешностей анализов позволило считать работу лаборатории достоверной. Подробно используемая методика исследований изложена в работах [1, 3].

Кроме собственных исследований, при подготовке работы были использованы опубликованные работы многих авторов [8-12]. При анализе полученного материала использовались такие известные геохимические показатели, как радиусы ионов, энергетические коэффициенты, ионные потенциалы Картледжа и потенциалы ионизации, абсолютный разброс химических элементов в геохимической системе (в данном случае разброс средних содержаний в почвах ландшафтов провинции).

Одной из особенностей Северо-Кавказской геохимической провинции является большое количество разнообразных месторождений и рудопроявлений [4], их значительная часть выявлена в западной и центральной частях региона (рис.1). Рудные месторождения провинции детально рассмотрены в монографии С.Б.Ящинина [22].

Результаты. С большим числом месторождений связаны значительные территории, занимаемые первичными рудными полями концентрации и перераспределения элементов, отвечающими районам и узлам месторождений. В пределах таких полей, наряду с общим повышенным фоном ряда химических элементов в горных породах, часто наблюдается крайняя неравномерность распределения элементов с появлением небольших отрицательных аномалий. Такая неравномерность многими исследователями рассматривается как геохимическая активизация районов, часто приводящая к образованию месторождений.

Неравномерная степень обнаженности не позволила ограничить отдельные первичные рудные поля, хотя большое количество проб коренных горных пород (около 4 000) позволяет с высокой степенью достоверности установить основные геохимические особенности горных пород провинции. Так как породы являются основными и постоянными источниками химических элементов, аккумулируемых почвенно-растительным покровом, рассмотрим эти особенности (табл.1). По А.Е.Ферсману [20] геохимические провинции характеризуются определенными ассоциациями химических элементов, находящихся в повышенных и пониженных концентрациях, а также отличаются относительной однородностью.

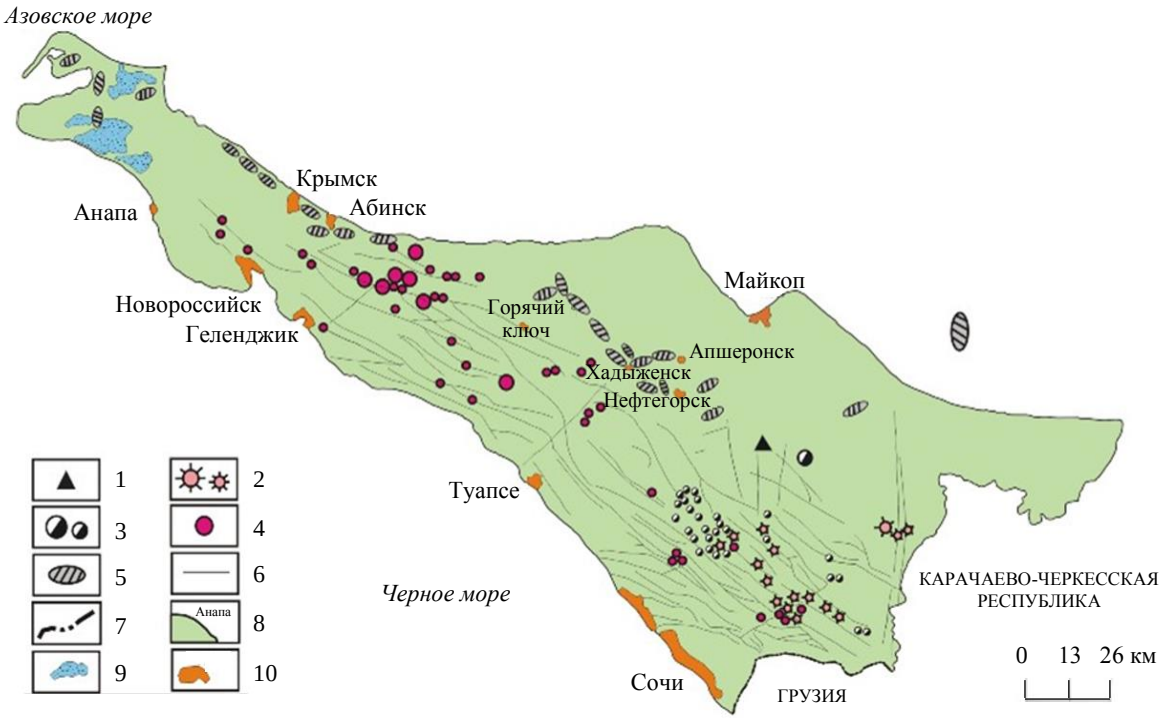


Рис.1. Карта месторождений полезных ископаемых центральной и западной частей Северо-Кавказской геохимической провинции

1 – месторождения золота; 2 – месторождения и рудопроявления меди; 3 – месторождения и рудопроявления полиметаллов; 4 – месторождения и рудопроявления ртути; 5 – месторождения нефти и газа; 6 – разрывные нарушения; 7 – государственная граница; 8 – граница исследуемого региона; 9 – лиманы; 10 – населенные пункты

Записки Горного института. 2021. Т. 247. С. 141-153
В.А.Алексеенко, Н.В.Швыдкая, Дж.Бек, А.В.Пузанов, А.В.Наставкин

DOI: 10.31897/PMI.2021.1.15

Таблица 1

Некоторые геохимические особенности горных пород Северо-Кавказской геохимической провинции

Ag	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	P	Pb	Sc	Sn	Sr	Ti	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
Содержание в карбонатно-терригенных породах литосферы ($n \cdot 10^{-3}$ %)																								
0,008	41,7	0,18	1,01	6,27	4,43	1,94	0,13	3,6	57	0,11	1,01	5,21	13,1	1,39	0,55	0,53	35,3	278	7,5	0,16	3,3	0,28	4,85	16,9
Содержание в карбонатно-терригенных породах провинции ($n \cdot 10^{-3}$ %)																								
0,006	57,5	0,20	1,0	6,5	3,8	0,03	0,11	2,9	80	0,18	0,70	2,12	30,2	1,8	0,53	0,35	57,1	247	3,8	0,14	1,2	0,1	5,3	89,0
Кларки концентрации в карбонатно-терригенных породах																								
–	1,37	1,11	–	1,04	–	–	–	–	1,40	1,64	–	–	2,30	1,3	–	–	1,62	–	–	–	–	–	1,09	5,26
Кларки рассеяния в карбонатно-терригенных породах																								
1,37	–	–	1,01	–	1,16	3,08	1,18	1,24	–	–	1,43	2,46	–	–	1,04	1,51	–	1,13	1,97	1,14	2,75	2,8	–	–
Содержание в терригенных породах литосферы ($n \cdot 10^{-3}$ %)																								
0,008	51,9	0,20	1,26	7,6	5,44	2,32	0,16	4,3	43,75	0,13	1,25	6,01	54,5	1,5	0,66	0,64	28,9	338	3,88	0,19	3,38	0,34	5,56	20,8
Содержание в терригенных породах провинции ($n \cdot 10^{-3}$ %)																								
0,0075	58,6	0,27	1,328	10	5,0	1,59	0,17	4,65	71,9	0,28	1,50	3,87	63,8	2,64	0,81	0,47	30	408	10,6	0,19	1,64	0,18	7,86	14,4
Кларки концентрации в терригенных породах																								
–	1,13	1,35	1,05	1,31	–	–	1,06	1,08	1,64	2,15	1,2	–	1,17	1,76	1,22	–	1,03	1,2	2,73	1	–	–	1,41	1,44
Кларки рассеяния в терригенных породах																								
1,07	–	–	–	–	1,09	1,46	–	–	–	–	–	1,55	–	–	–	1,36	–	–	–	1	2,06	1,88	–	–
Содержание в кислых магматических породах литосферы ($n \cdot 10^{-3}$ %)																								
0,0051	42	0,2	0,7	2,2	3	1,7	0,13	2,4	54	0,1	2	1,5	92	1,5	1,4	0,15	44	340	8,8	0,13	3,5	0,35	6	14
Содержание в кислых магматических породах провинции ($n \cdot 10^{-3}$ %)																								
0,008	58,5	0,4	0,8	8,4	3,6	2,04	0,15	3,9	53	0,22	1,5	2,3	–	3,3	2,0	0,45	2,4	360	8,0	0,17	2	0,2	6,4	10
Кларки концентрации в кислых магматических породах																								
1,57	1,4	2	1,14	3,81	1,2	1,2	1,2	1,6	–	2,2	–	1,5	–	2,2	1,4	3	–	1,05	–	1,3	–	–	1,06	–
Кларки рассеяния в кислых магматических породах																								
–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,01	–	1,3	–	–	–	–	–	1,6	–	1,1	–	1,7	1,7	–	1,4
Абсолютный разброс в породах и почвах континентов																								
13,5 (3)	4000	12 (6)	1500	800	21,7	20	25 (10)	132	32,4	13	700	1000	6,5	20	30	20	610	46	12,5	3,7	100 (80)	14	8,67	26,3
Абсолютный разброс средних содержаний в горных породах ландшафтов провинции																								
2	1,9	3,3	3,0	3,3	3,7	4,9	1,6	2,3	2,4	6	3,0	3,0	2,5	2,1	1,9	3,1	6,3	2,40	3,9	2,5	2,7	2,5	4,2	2,7

Как видно из табл.1, региональные кларки осадочных и магматических пород часто более чем в 1,5 раза превышают соответствующие кларки литосферы. Более чем в 1,5 раза региональные кларки Zr, Mo, Sr в карбонатно-терригенных породах превышают кларк литосферы. Их кларки концентрации (КК) соответственно равны 5,26; 1,64; 1,62 (табл.1). Величины КК больше 1,5 в терригенных породах установлены для Mn(1,64), Mo(2,15), Pb(1,76), V(2,73), а в кислых магматических – для Be(2,0), Cr(3,81), Li(1,6), Mo(2,2), Ni(1,5), Pb(2,2), Sn(3). Обобщение всей информации об элементах (табл.1) позволяет расположить химические элементы, наиболее отличающиеся по содержаниям от кларков литосферы, в следующем порядке: Mo→Pb→Ba→Cr→Zn→Be.

На отдельных участках и в определенных породах часто повышены средние содержания Sr, Zr, Mn, V, Cu, Ni. Судя по потенциалам ионизации шесть наиболее отличающихся элементов должны переходить в ионное состояние и в дальнейшем мигрировать в виде растворов в следующей последовательности: Ba(5,8) – Cr(6,8) – Mo(7,1) – Pb(7,4) – Be(9,3) – Zn(9,4) (в скобках энергия, необходимая для отделения электрона от невозбужденного атома). По классификации А.И.Перельмана Ba, Zn и Be относятся к катиогенным элементам с существенной ролью (как и для Mo) биогенного накопления. Для Pb и Cr биогенное накопление несущественно.

Осаждение рассматриваемых элементов, мигрирующих в виде растворов, часто происходит на разных геохимических барьерах. Так Zn, Ni, Pb, а также поступающая от выветривающихся месторождений Cu, подвижные в кислых водах окислительной и глеевой обстановок, осаждаются на щелочных барьерах, молибден, относительно подвижный в окислительной обстановке, осаждается на глеевых и сероводородных барьерах, барий относится к слабоподвижным водным мигрантам, а Cr мигрирует в основном с органическими комплексами в сильнокислой среде.

В пониженных (относительно кларков литосферы) средних содержаниях в карбонатно-терригенных горных породах провинции находятся Y, Yb, Ga, V, Sn, Ni, в терригенных – Ni, Y, Yb, Ga, Sn, а в магматических – Sr, Y, Yb.

Указанные особенности распространенности химических элементов в наиболее распространенных горных породах (табл.1) во многом определили аккумуляцию элементов почвенно-растительным покровом Северо-Кавказской геохимической провинции.

Рассмотрим геохимические особенности почв региона, а следовательно и особенности аккумуляции элементов этой биокосной системой (табл. 2). Из 25 элементов для 13 кларк концентрации больше 1. Это Ba, Co, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sc, Ti, V, Zn. Из них у пяти КК больше 1,5: Pb(3,7), Cu(2,65), Zn(2,4), Co(2,25), Li(1,8) (в скобках КК). Установленная ассоциация наиболее близка к ассоциации полиметаллических месторождений. Если к этим элементам добавить те, у которых КК незначительно больше 1, то практически получим ассоциацию элементов вторичных литохимических полей, соответствующих районам и узлам месторождений полезных ископаемых региона (рис.2). В ассоциацию рассматриваемых элементов входят металлы с различными миграционными особенностями. Так, несмотря на довольно близкие размеры ионных радиусов, для Pb, Zn, Cu, Li (судя по ионному потенциалу) характерно образование катионов, а Mn, Mo, Zr образуют сложные комплексные ионы. Следует отметить, что ионы Li – щелочи, а Mn – сильные основания. Потенциалы ионизации, а, следовательно, и энергия, необходимая для образования указанных ионов, колеблется от 5,19 у Co до 9,35 у Zn. На сероводородных барьерах, в основном, осаждаются Zn, Cu, Pb, а Mo, Co, Mn – на кислородных. Для Cu, Zn, Mo, Co биогенное накопление играет существенную роль, а для Pb, Ni оно практически отсутствует.

Сравнивая особенности распространенности ряда элементов в почвах и в горных породах, отметим, что некоторые повышенные во всех рассматриваемых горных породах (Mo, Pb, Ba, Zn) повышены и в почвах. В обеих системах перечисленные элементы характеризуются сравнительно большим кларком концентрации. Часть элементов, незначительно повышенных в почвах (Co, Li, Mn, Sc, Ti), также повышена хотя бы в двух из трех наиболее распространенных горных пород региона (см. табл.1). Это свидетельствует о том, что почвы в значительной мере унаследовали для указанных элементов особенности их распространенности в коренных горных породах и в известных к настоящему времени месторождениях.

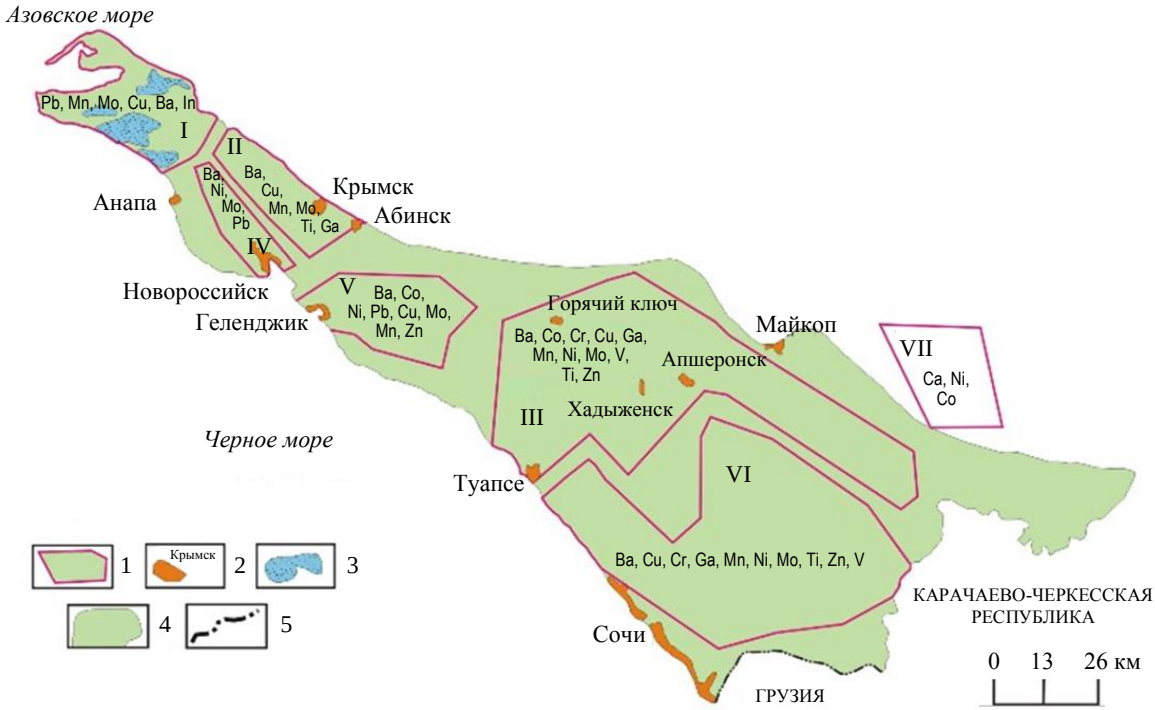


Рис.2. Карта вторичных литохимических полей, соответствующих районам и узлам месторождений полезных ископаемых в центральной и западной частях Северо-Кавказской геохимической провинции

1– граница литохимического поля; 2 – населенные пункты; 3 – лиманы; 4 – граница исследуемого региона; 5 – государственная граница

Как видно из приведенных данных, обогащение почв региона не связывается с каким-либо одним (или несколькими) факторами ионной миграции. Можно считать, что обогащение почв Северо-Кавказской провинции, выделяемой по негеохимическим признакам, отвечает ее тектономагматическим и металлогеническим особенностям [15]. Произошло оно в основном в процессе почвообразования, а не за счет последующих изменений почв, связанных с привносом определенных металлов.

У половины химических элементов с пониженными содержаниями в почвах региона, по сравнению с почвами мира, понижены содержания и в большей части горных пород провинции (в основном, в осадочных). Это Ag, Ga, Ge, Y, Sn.

Кларк концентрации меньше 1, т.е. кларк рассеяния установлен для 9 элементов (табл.2), из них для всех (кроме Sr) он больше 1,5: Ag(3,8), Y(2,5), Ge(2,3), Cr, Sn(1,8), Zn(1,6), Be, Ga(1,5) (в скобках КР). Для этих элементов (за исключением Zn) не характерно биогенное накопление, а значит и биогенное «перекачивание» из горных пород в почвы. Их переход в ионную форму требует больших энергетических затрат, чем у накапливающихся элементов. Судя по величинам потенциалов Картледжа, Be, Cr, Ga, Ge и Sn образуют сложные комплексные ионы. Только для серебра и стронция обычной может быть миграция в виде истинных растворов, хотя для всех элементов, составляющих эту ассоциацию, характерна водная миграция.

Таким образом, по средним содержаниям 22 элементов из 24 изученных почвы Северного Кавказа отличаются в различной мере от почв мира. Из них разница в содержаниях более чем в 1,5 раза установлена для 14 химических элементов.

Абсолютный разброс (АР) средних содержаний химических элементов в почвах отдельных ландшафтов провинции не достиг величин АР в породах и почвах континентов (табл.2). Это, а также сравнительно небольшая площадь ландшафтов с повышенными величинами АР, позволило считать, что по рассматриваемому показателю распределение элементов в почвах региона не достигает величин, существенно ухудшающих эколого-геохимическую обстановку. Сравнительно большой АР средних содержаний в почвах ландшафтов Be, Mo, W, Ag, Yb, Ge, Cu, Pb может свидетельствовать об их довольно интенсивных перемещениях не только в почвах, но и в коренных горных породах. Следовательно, на определенных геохимических барьерах возможна их высокая концентрация, вплоть до образования месторождений.

DOI: 10.31897/PMI.2021.1.15

Таблица 2

Некоторые геохимические особенности почв Северо-Кавказской геохимической провинции

Ag	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	P	Pb	Sc	Sn	Sr	Ti	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
Кларки почв Земли*																								
0,05	50,0	0,6	0,8	20,0	2,0	3,0	0,5	3,0	85,0	0,2	1	4,00	80,0	1,0	0,7	1,0	30,0	460	10,0	-	5,0	0,3	5,0	30
Местные (региональные) кларки почв провинции**																								
0,013	60	0,4	1,8	11,0	5,3	1,9	0,22	5,30	120	0,28	1,86	4,7	110	3,7	1,0	0,57	29	540	11,0	0,25	2,0	0,25	12,0	19
Кларки концентрации в почвах провинции относительно почв Земли**																								
	1,20		2,25		2,65			1,77	1,41	1,40		1,18	1,38	3,70	1,43			1,17	1,10				2,40	
Кларки рассеяния почв**																								
3,85		1,50		1,82		1,58	2,27									1,75	1,03				2,50			1,6
Абсолютный разброс в породах и почвах континентов**																								
13,5 (3)	4000	12 (6)	1500	800	21,7	20	25 (10)	132	32,4	13	700	1000	6,5	20	30	20	610	46	12,5	3,7	100 (80)	14	8,67	26,3
Абсолютный разброс средних содержаний в почвах ландшафтов провинции																								
3,16	2,8	5,2	2,1	3,74	7,06	2,12	2,54	1,63	4,67	6,05	2,04	2,83	4,88	3,04	2,16	1,94	5,88	1,94	1,91	3,6	1,73	2,12	3,2	2,1

* По А.П.Виноградову
** По В.А.Алексеенко

Рассмотренные геохимические особенности почв во многом определяются биогеохимическими особенностями растительности, которая по образному выражению В.М.Гольдшмидта, «выборочно перекачивает химические элементы на поверхность из более глубоких горизонтов». Северный Кавказ характеризуется богатым сочетанием многих типов растительности – лесов (особенно в западной части), лугов (альпийских, субальпийских, лесных, послелесных и пойменных), степей, полупустынь и болот.

Расчлененность рельефа региона во многом повлияла на поясность растительности, представленную нивальным, субнивальным, альпийским, субальпийским, горно-лесным, лесостепными и степными типами [18].

Значительные отличия в биомассе и продуктивности сообществ Северо-Кавказской провинции определяют их различный вклад в реализацию биологического круговорота (БИК). Так, в биогенных ландшафтах наименьшая фитомасса высших растений формируется на альпийских (0,7-2,0 г/га) и субальпийских лугах (2,0-5,0 т/га) [4]. При переходе от степных к лесным ландшафтам запас фитомассы довольно редко изменяется и доходит до 300 т/га. Из приведенных данных видно, что подавляющая масса химических элементов, находящихся в биогенной форме в провинции, связана с лесными ландшафтами. В них фитомасса в сотни раз превышает фитомассу других ландшафтов. При изучении биогенной аккумуляции рассматривалась древесная растительность, получившая основное развитие в лесных ландшафтах горно-лесного пояса на высотах от 300 до 2600 м над уровнем моря.

Основными лесообразующими породами, формирующими растительный покров верхне-, средне- и нижнегорного лесного пояса, являются: дубы черешчатый и скальный (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl., *Q. robur* L.), граб обыкновенный (*Carpinus betulus* L.), бук восточный (*Fagus orientalis* Lipsky), каштан посевной (*Castanea sativa* Mill.), пихта Нордманна (*Abies nordmanniana* (Steven) Spach), сосна крючковатая (*Pinus kochiana* Klotzsch ex K. Koch), береза повислая (*Betula pendula* Roth). В составе верхнего подпояса хвойные (сосновые, пихтовые, еловые), а также лиственные (березовые) леса. Средний подпояс формируют монодоминантные и смешанные лиственные леса первичного (буковые, пихтово-буковые, буково-грабовые) и вторичного происхождения (березовые, грабовые). В нижнем подпоясе развиты дубовые, дубово-грабовые, плодовые леса с участием груши кавказской (*Pyrus caucasica* Fed.), яблони восточной (*Malus orientalis* Uglitzk.) [19].

В связи с хозяйственным освоением региона, в растительном покрове провинции усилились процессы синантропизации, проявляющиеся в упрощении, унификации и изменении биомассы фитоценозов. Создание урбанизированных, аграрных и техногенных систем вместо фрагментов лесных и степных ландшафтов привело к развитию антропоценозов (включая агрофитоценозы и сообщества рудеральной и спонтанной городской растительности) с измененными морфологическими, флористическими, фитоценотическими, продукционными и биогеохимическими свойствами [16, 21].

Рассматривая биогеохимические особенности региона, отметим, что кларки концентрации химических элементов в золе растений отличаются большими величинами [2]. Так, у девяти элементов (из 10 накапливающихся в растениях в концентрациях выше средних для золы растений суши) КК больше 1,5 (табл.3).

Почти у половины рассматриваемых элементов средние содержания в растениях региона превышают их кларк для растений более чем в семь раз (табл.3). К ним относятся Ba(8,2), Nb(7,6), Pb(1,77), Sc(10), Sr(12), Zr(7). Отметим, что все эти элементы образуют в регионе самостоятельные месторождения (крупные рудопроявления).

Средние содержания 25 химических элементов в золе наиболее распространенных древесных растениях региона, в сравнении со средним содержанием в золе растений суши мира приведены в табл.3. Содержания, установленные для растений Земли, по данным различных авторов часто различаются. Это можно объяснить, во-первых, большой дисперсией содержаний в растениях различных видов, во-вторых, изменением содержаний в одном виде в зависимости от меняющихся условий произрастания, в-третьих, опробованию обычно подвергается не целиком все растение, а только его определенная часть. Ряд исследователей анализирует не золу, а живое или обезвоженное (сухое) растение. В связи с этим данные о содержании в растениях суши (или же в морских организмах) целесообразно использовать при различных сравнениях лишь как своеобразные «реперы».

DOI: 10.31897/PMI.2021.1.15

Таблица 3

Некоторые геохимические особенности растительности Северо-Кавказской геохимической провинции

Ag	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	P	Pb	Sc	Sn	Sr	Ti	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
Кларк земной коры																								
0,007	6,5	0,38	1,8	8,3	4,7	1,9	0,14	5,2	100	0,11	5,8	2	93	1,6	1	0,25	34	450	9	0,13	2	0,033	8,3	17
Кларк живого вещества																								
0,0012	0,9	0,004	0,04	0,07	0,32	0,002	–	0,06	9,6	0,02	0,08	–	70	0,1	–	0,01	1,6	1,3	0,06	–	0,03	–	2	0,3
Кларк живого вещества суши ($n \cdot 10^{-3}$ %)																								
0,1	10,0	0,21	1,5	25,0	20,0	5,0	5,0	1	750,0	2,0	0,05	5,0	7,0	1	0,009	0,5	3,0	100,0	6,1	0,0005	0,1	0,01	90,0	0,5
Кларк живого вещества Северо-Кавказской геохимической провинции																								
0,07	81,8	0,07	0,35	4,79	6,6	0,13	0,1	1,66	367,8	0,13	0,38	4,35	944,0	1,7	0,09	0,2	36,1	99,7	1,2	0,23	0,21	0,03	12,6	3,5
Кларки концентрации химических элементов по отношению к кларку в золе растений																								
	8,18							1,5			7,6			1,7	10		12,0			460	2,1	3		7
Кларки рассеяния химических элементов по отношению к кларку в золе растений																								
1,42		3	4,28	5,2	3,0	38,4	50		2,03	15,4		1,15				2,5		1	5,08				7,14	
Среднее содержание в золе отдельных видов растений																								
Дуб																								
0,008	69,3	0,1	0,2	0,8	7,9	0,1	0,1	1,5	525,0	0,2	4,7	0,4	953,0	1,6	0,1	0,2	26,4	137,0	1,6	0,2	0,2	0,03	9,5	4,2
Бук																								
0,003	96,7	0,07	0,1	1,6	8,4	0,1	0,1	1,5	571,4	0,1	0,4	5,1	969,0	1,8	0,07	0,2	29,3	120,0	1,3	0,2	0,2	0,03	13,8	4,2
Граб																								
0,003	64,1	0,1	0,2	1,0	6,5	0,2	0,1	1,5	476,6	0,1	0,4	4,4	926,0	1,9	0,1	0,2	36,4	157,0	1,7	0,3	0,3	0,03	6,6	4,5
Пихта																								
0,01	82,4	0,06	0,3	1,2	6,5	0,09	0,1	1,6	446,0	0,2	0,4	5,9	968,0	2,2	0,06	0,2	35,7	115,0	1,3	0,2	0,2	0,03	11,2	4,2
Сосна крымская																								
0,007	73,25	0,08	0,25	1,1	6,5	0,15	0,1	1,55	461,3	0,15	0,4	5,15	947,0	2,05	0,08	0,2	36,1	136,0	1,5	0,25	0,25	0,03	8,9	4,2
Боярышник																								
н/д	154,9	н/д	0,47	26,7	5,4	0,14	н/д	н/д	35,5	0,08	н/д	3,5	н/д	1,08	н/д	н/д	198,5	17,9	0,29	н/д	н/д	н/д	5,2	н/д

В табл.3 приведены средние содержания в золе древесных растений Северо-Западного Кавказа. Их можно использовать как местные кларки данной территории. По сравнению со средними содержаниями в золе растений суши, в золе деревьев рассматриваемого региона повышены содержания Ba, Li, Nb, P, Pb, Sc, Sr, W, Y, Yb, Zr. К ним следует добавить Cu, Mn, Mo, Ni и (возможно) Zn. Последние пять химических элементов составляют основу элементов-индикаторов при выделении вторичных литохимических полей региона (рис.2) и отражают общую геохимическую обстановку на Северном Кавказе. Как показывает рассмотрение последних данных [2], их содержание в золе ряда элементов растений суши мира было С.М.Ткаличем завышено. Так, в живом веществе содержание Cu – 0,3; Mn – 9,6; Mo – 0,02; Ni – 0,08; Zn – 2,0 (все в $n \cdot 10^{-3}$ %). Невозможно, чтобы содержания этих металлов при озолении увеличились почти в 100 раз. Таким образом, и по биогеохимическим особенностям Северный Кавказ весьма существенно отличается от соседних территорий [2] и территории суши биосферы.

Так как геохимические провинции обычно включают биогеохимические, рассмотрим несколько подробнее некоторые биогеохимические особенности Западного Кавказа. В золе листьев пород деревьев, наиболее распространенных на Западном Кавказа, довольно велики колебания средних содержаний у 6 из 25 рассматриваемых химических элементов. Максимальное среднее содержание Ag отмечено в хвое пихты (0,01), минимальное – в листья граба (0,003); Co – максимальное (0,47) в листьях боярышника, минимальное (0,1) в золе листьев бука; Cr – максимальное (26,7) в золе листьев боярышника, минимальное (0,8) – дуба; Mn – максимальное (571) в листьях бука, минимальное (35,5) – боярышника; Sr – максимальное (198) – в листьях боярышника, минимальное (26,4) – дуба; Ti – максимальное (157) в золе листьев граба, минимальное (17,9) – боярышника (все содержания в $n \cdot 10^{-3}$ %).

Одной из важнейших биогеохимических проблем является определение участия в биологическом круговороте металлов, содержащихся в различных морфологических частях (и, в первую очередь, в листьях) деревьев. Для установления соответствующих закономерностей были использованы результаты анализов биогеохимических проб, отобранных в регионе, и установленное Н.И.Базилевич и Л.И.Родиным количество биомассы, приходящееся на разные морфологические части деревьев [5, 6].

Расчеты показали, что в буковом лесу среднего возраста (примерно 160 лет) в листьях бука восточного накапливается и временно (до опада) извлекается из почвы более 320 кг/км^2 металлов, в частности: Mn – 222; Ti – 44; Ba – 36; Sr – 9; Zn – 4; Cu – 3; Ni – 2; Pb – 0,7; V – 0,6; Cr – 0,5. В листьях дуба в дубравах такого же возраста ежегодно накапливается 130 кг/км^2 тяжелых металлов: Mn – 84; Ti – 25; Ba –12; Sr – 5; Cu – 2; Ni – 1; Zn –1; V – 0,2; Pb – 0,2; Cr – 0,1. В листьях граба в молодом грабовом лесу (примерно 50-летнего возраста) также ежегодно накапливается около 290 кг/км^2 металлов, в том числе Mn – 173; Ti – 69; Ba – 26; Sr – 14; Cu – 2,6; Ni – 1,8; Zn – 1; Pb – 0,9; V – 0,8; Cr – 0,2.

Промежуточное положение по количеству металлов, накапливающихся в листьях и в хвое, занимают смешанные буково-пихтовые леса: 46 кг/км^2 металлов (Mn – 33; Ti – 6; Ba – 3,5; Sr – 1,5; Zn – 0,7; Ni – 0,6; Cu – 0,4; V – 0,08; Pb – 0,06; Cr – 0,04). В хвое сосны накапливается около 13 кг/км^2 металлов (Ti – 8; Mn – 1,6; Ba – 1,1; Zn – 0,5; Cu – 0,3; Pb – 0,3; V – 0,2; Cr – 0,1; Ni – 0,04). В хвое пихты определено в сумме более 11 кг/км^2 металлов (Mn – 8; Ti – 1,5; Ba – 0,9; Sr – 0,4, Zn – 0,2; Ni – 0,1; Cu – 0,1; V – 0,02; Pb – 0,01; Cr – 0,009).

В листьях ежегодно накапливается всего 2-3 % (в хвое – 7 %) общего количества металлов, сконцентрированных древесными породами, которые с опадом вновь возвращаются в почву. Однако за 100 лет жизни древесной породы и листьями, и хвоей вовлечется в БИК в несколько раз большее количество тяжелых металлов, чем накопится растениями в целом без учета листьев и хвои.

Наличие в регионе значительного количества месторождений и рудопроявлений сказалось на геохимических особенностях провинции. Весьма существенное влияние геохимические особенности месторождений (отрабатываемых и отработанных) оказали на биогеохимическую характеристику выделяемой провинции. В связи с этим укажем на некоторые месторождения, оказавшие значительное влияние на накопление ряда металлов растениями Северного Кавказа. К числу таких элементов относятся Ba, Nb, Sc, Sr, Zr, поступающие в значительных количествах в почвенно-растительные горизонты от месторождений.

Барий. Барит входит в число главных минералов на полиметаллических месторождениях Садонского и золото-полисульфидно-баритового (Безенгийского) типов.

Ниобий. Рудопроявления тантало-ниобатов в основном связаны с пегматитовыми телами Танадонского гранитного массива и дайками аплит-порфиров на Кти-Тебердинском шеелитовом месторождении.

Скандий добывался из ураново-фосфатных руд («рыбные» слои в майкопских глинах). В 70-80-х годах за счет этого источника добывалось более 90 % мирового производства Sc_2O_3.

Стронций. Крупнейшее месторождение Синие камни с выходами руд на поверхность могло бы удовлетворить ожидавшиеся потребности России и европейских стран на десятки лет (однако спрос на Sr, как и на Sc, резко упал). Известны месторождения Sr Вицхи и Кули-Меэр с богатыми (SrO больше 15 %) рудами и большими запасами.

Цирконий содержится в золе растений региона в среднем в концентрации, в семь раз превышающей соответствующий кларк. Продуктивные титан-циркониевые пески обнажаются в бортах долин рек и балок Ставропольского титан-циркониевого россыпного бассейна. Отсутствие в растениях высоких содержаний Ti вероятнее всего связано с несущественным биогенным накоплением металла и слабой миграцией в сильнокислой среде (цирконий мигрирует в щелочной среде). Основные месторождения региона – Бешпагирское и Камбулатское. Глубины залегания продуктивных песков от 0 до 30 м, что делает возможным проведение биогеохимических поисков циркония.

Величина кларка рассеяния больше пяти в золе растений региона установлена для шести химических элементов: Cr(5,2), Ga(38,4), Ge(50), Mo(15,4), V(5), Zn(7,1). Это значит, что содержание в золе растений каждого четвертого элемента меньше соответствующего кларка растений Земли в 5-50 раз: V(5) →Cr(5,2)→Zn(7,1)→Mo(15,4)→Ga(38,4)→Ge(50). Объяснить это простыми однонаправленными изменениями концентраций элементов в горных породах нельзя. Для части этих элементов в горных породах характерны коэффициенты (кларки) концентрации, т.е. их содержания в горных породах (осадочных, или магматических) не ниже, а выше кларка. Вероятнее всего в этих случаях первостепенную роль играют биогеохимические факторы. Примером одного из них может служить связь между содержаниями в растениях Pb и Mo, используя которую, одним из авторов было открыто полиметаллическое месторождение в Казахстане [3].

Заключение. Средние содержания свыше 20 химических элементов, установленные для почв и древесной растительности Северо-Кавказской геохимической провинции, являются местными (региональными) кларками для почв и живого вещества.

Формирование кларковых содержаний почвенно-растительного покрова провинции происходило под существенным, но не единственным влиянием местных кларковых содержаний горных пород. Так повышенные средние содержания Zn, Pb, Mo, Ba в наиболее распространенных осадочных и магматических породах провинции совпадают с повышенными (относительно почв Земли) содержаниями в почвах провинции. Их кларки концентрации в почвах соответственно равны 2,4; 3,7; 1,4; 1,2. Однако, несмотря на пониженные содержания меди (элемента с существенной ролью биогенного накопления) в преобладающих в регионе горных породах, ее среднее содержание в почвах провинции выше кларкового для почв Земли. Такая же картина установлена и для Ni. У Zr (элемента с несущественным биогенным накоплением) при преобладании повышенных содержаний в осадочных породах в почвах провинции содержание даже понижено, его кларк рассеяния равен 1,6.

Создание современной геохимической картины почв во многом определяется не только особенностями горных пород провинции, но и геохимическими характеристиками рассматриваемых химических элементов, конкретной ландшафтно-геохимической обстановкой и размерами геохимических барьеров. Так, отсутствие накопления (т.е. рассеяние), установленное для восьми химических элементов, может объясняться тем, что для них не характерно биогенное накопление, а значит и биогенное перекачивание.

Кларки концентрации химических элементов в золе древесной растительности провинции (по отношению к кларку элементов в золе растений суши) повышены у 10 элементов из 24 изученных. При этом у 7 из них среднее содержание в провинции превосходит кларковое более чем в 2 раза Y(2,15), Yb(3), Nb(7,6), Ba(8,18), Sc(10), Sr(12), W(460). Такой высокой концентрации не отмечается ни в горных породах, ни в почвах.

Высокая степень концентрации ряда металлов в растительности к настоящему времени не объясняется ни величинами показателей элементов, ни их ролью биогенного накопления в истории элемента.

Абсолютный разброс содержаний химических элементов в почвах провинции значительно меньше АР в породах и почвах континентов, к которым привыкли живые организмы.

Таким образом, Северо-Кавказская геохимическая провинция обладает целым рядом геохимических особенностей, которые необходимо учитывать при развитии региона.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеенко В.А.* Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. 627 с.

2. *Алексеенко В.А.* Металлы в окружающей среде. Лесные ландшафты Северо-Западного Кавказа / В.А.Алексеенко, А.В.Суворинов, Е.В.Власова. М.: Университетская книга, 2008. 264 с.

3. *Алексеенко В.А.* Геоэкология. Экологическая геохимия. Ростов-на-Дону: Феникс, 2017. 688 с.

4. *Алтухов М.Д.* Высокогорные луга Северо-Западного Кавказа / М.Д.Алтухов, Л.Г.Горчарук // Растительные ресурсы. Часть 2. Пищевые, кормовые, лекарственные и другие полезные растения. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1984. С. 77-91.

5. *Базилевич Н.И.* Географические закономерности структуры и функционирования экосистем / Н.И.Базилевич, О.С.Гребенщиков, А.А.Тишков. М.: Наука, 1986. 296 с.

6. *Базилевич Н.И.* Динамика органического вещества и биологический круговорот азота и зольных элементов в основных типах растительности земного шара / Н.И.Базилевич, Л.Е.Родин. М., Л.: Наука, 1965. 223 с.

7. *Вернадский В.И.* Живое вещество и биосфера. М.: Наука, 1994. 672 с.

8. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.

9. Выделение и количественный анализ наночастиц дорожной пыли / М.С.Ермолин, П.С.Федотов, А.И.Иванеев и др. // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 5. С. 448-461. DOI: 10.7868/S004445021705005X

10. Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам / В.В.Иванов, О.Е.Юшко-Захарова, Л.Ф.Борисенко, Л.Н.Овчинников. М.: Недра, 1989. 462 с.

11. *Джаббаров Н.С.* Оценка загрязненности почв тяжелыми металлами вокруг Дашкесанского горно-обогатительного комбината // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. № 9. С. 175-183. DOI: 10.33619/2414-2948/46/20

12. *Кабата-Пендиас А.* Микроэлементы в почвах и растениях / А.Кабата-Пендиас, Х.Пендиас. М.: Мир, 1989. 439 с.

13. Карта геохимических ландшафтов Краснодарского края / В.А.Алексеенко, Вал.Ап.Алексеенко, В.И.Седлецкий. М.: Роскартография, 1988.

14. Карта геохимических ландшафтов Краснодарского края и Республики Адыгея. М 1:500000 / В.А.Алексеенко, И.Ю.Матасова, Р.В.Аникеенко и др. М., Пятигорск: АО Северо-Кавказское аэрогеодезическое предприятие, 2000. 2 с.

15. Мониторинговые исследования ландшафтов Северо-Кавказской геохимической провинции / В.А.Алексеенко, Н.В.Швыдкая, А.В.Пузанов, А.В.Наставкин // Записки Горного института. 2020. Т. 243. С. 371-378. DOI: 10.31897/PMI.2020.3.371

16. Особенности формирования фитоценозов и изменение морфобиологических характеристик растений на отработанных ртутных месторождениях Краснодарского края / В.А.Алексеенко, Н.В.Швыдкая, Е.П.Рудаков, М.А.Катюшенко // Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах: Материалы II Международной школы-семинара для молодых исследователей, посвященной памяти профессора В.Б.Ильина. Тюмень: Тюменский государственный университет, 2016. С. 178-183.

17. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1979. 423 с.

18. *Середин Р.М.* Северный Кавказ // Растительные ресурсы. Часть 1. Леса. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1980. С. 18-40.

19. *Середин Р.М.* Флора и растительность Северного Кавказа. Краснодар: Изд-во Кубанского государственного университета, 1979. 89 с.

20. *Ферсман А.Е.* Избранные труды. В 5 т. М.: Изд-во АН СССР, 1954-1959.

21. *Швыдкая Н.В.* К изучению адвентивной флоры антропогенных ландшафтов Краснодарского края // Экологический вестник Северного Кавказа. 2012. Т. 8. № 4. С. 87-89.

22. *Яцинин С.Б.* Геология, металлогения, рудноминеральные ресурсы Северного Кавказа в начале XXI столетия. Минеральные Воды: Кавказская здравница, 2008. 198 с.

23. *Bowen H.J.M.* Environmental Chemistry of the Elements. N.Y.: Acad. Press, 1979. 333 p.

24. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for potentially toxic elements in urban soils of Talcahuano, Chile / P.Tume, E.González, R.W.King et al. // Journal of Soils and Sediments. 2018. Vol. 18. P. 2335-2349. DOI: 10.1007/s11368-017-1750-0

25. Effects of arbuscularmycorrhizal fungi on the growth and heavy metal accumulation of bermudagrass [*Cynodondactylon* (L.) Pers.] grown in a lead–zinc mine wasteland / F.Zhan, B.Li, M.Jiang, Y.Li, Y.Wang // International Journal of Phytoremediation. 2019. Vol. 21. Iss. 9. P. 849-856. DOI: 10.1080/15226514.2019.1577353

26. *Nagornov D.O.* Research of the condition of regional parts of massif at longwall mining of prone to spontaneous ignition coal seams / D.O.Nagornov, E.A.Kremcheev, D.A.Kremcheeva // International Journal of Civil Engineering and Technology. 2019. Vol. 10. Iss. 1. P. 876-883.

27. Populus nigra L. as a bioindicator of atmospheric trace element pollution and potential toxic impacts on human and ecosystem / A.Yalaltdinova, J.Kim, N.Baranovskaya, L.Rikhvanov // Ecological Indicators. 2018. Vol. 95. Part 2. P. 974-983. DOI: 10.1016/j.ecolind.2017.06.021

28. *Sliti N.* Assessment of tailings stability and soil contamination of Kef Ettout (NW Tunisia) abandoned mine / N.Sliti, C.Abdelkrim, L.Ayed // Arabian Journal of Geosciences. 2019. Vol. 12. P. 73. DOI: 10.1007/s12517-018-4204-0

29. The application of Local Moran's I to identify spatial clusters and hot spots of Pb, Mo and Ti in urban soils of Yerevan / G.Tepanosyan, L.Sahakyan, C.Zhang, A.Saghatelyan // Applied Geochemistry. 2019. Vol. 104. P. 116-123. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.03.022

***Авторы*: В.А.Алексеенко,** *д-р геол.-минерал. наук, профессор, vl.al.alekseenko@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7874-8110* (*Государственный морской университет имени адмирала Ф.Ф.Ушакова, Новороссийск, Россия*; *Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*; *Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул, Россия*), **Н.В.Швыдкая,** *канд. биол. наук, доцент, nepeta@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0243-1480* (*Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т.Трубилина, Краснодар, Россия*), **Дж.Бек,** *д-р наук, профессор, jaumebechborras@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-9401-0266* (*Университет Барселоны, Барселона, Испания*), **А.В.Пузанов,** *д-р биол. наук, директор, puzanov@iwep.ru, https://orcid.org/0000-0002-1340-486X* (*Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул, Россия*), **А.В.Наставкин,** *канд. геол.-минерал. наук, доцент, geo_alex@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1472-9399* (*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 13.10.2020.
Статья принята к публикации 02.03.2021.