

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК
ФГОУ ВПО «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ГНУ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ РИСА»

А.Х. ШЕУДЖЕН

АГРОБИОГЕОХИМИЯ

2-е издание, переработанное и дополненное

Допущено Министерством сельского хозяйства Российской Федерации
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлениям «Агрохимия и почвоведение»

Краснодар – 2010

ББК 42.112
УДК 633.1
Ш 52

Рецензенты:

доктор сельскохозяйственных наук, профессор,
заслуженный деятель науки Российской Федерации
академик Россельхозакадемии

В.Г. Минеев

г. Москва, МГУ

доктор сельскохозяйственных наук, профессор,
академик Россельхозакадемии

В.Г. Сычев

г. Москва, ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова

Ш 52 Шеуджен А.Х. Агробиогеохимия. 2-е изд. перераб. и доп. Краснодар: КубГАУ, 2010. – 877 с.

В книге дается обзор по химии, происхождению и истории открытия элементов таблицы Д.И. Менделеева. Рассмотрены сведения о распространении химических элементов в окружающей среде, миграции их по биологическим цепочкам, замыкающимся человеком. Впервые всесторонне обобщены материалы о биогеохимии и физиологической роли химических элементов в организмах. Приводится новая физиолого-агрохимическая классификация химических элементов.

Книга предназначена для широкого круга специалистов, занимающихся проблемами биохимии, экологии, агрохимии, почвоведения, физиологии и биохимии растений.

ISBN 5-7882-0245-7

© Шеуджен А.Х., 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1. ОТ «АПЕЙРОНА» ДРЕВНИХ ФИЛОСОФОВ – ДО ОТКРЫТИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	11
2. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	21
3. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	33
4. БИОГЕОХИМИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	43
4.1. Макроэлементы	43
4.1.1. Органогенные макроэлементы	43
4.1.1.1. Азот	43
4.1.1.1.1. Химия и история открытия азота	43
4.1.1.1.2. Распространение азота в природе	47
4.1.1.1.3. Значение азота в жизни растений	66
4.1.1.1.4. Азот в организме человека и животных	71
4.1.1.2. Водород	72
4.1.1.2.1. Химия и история открытия водорода	72
4.1.1.2.2. Распространение водорода в природе	75
4.1.1.2.3. Значение водорода в жизни растений	83
4.1.1.2.4. Водород в организме человека и животных ...	89
4.1.1.3. Кислород	89
4.1.1.3.1. Химия и история открытия кислорода	89
4.1.1.3.2. Распространение кислорода в природе	93
4.1.1.3.3. Значение кислорода в жизни растений	99
4.1.1.3.4. Кислород в организме человека и животных	105
4.1.1.4. Углерод	107
4.1.1.4.1. Химия и история открытия углерода	107
4.1.1.4.2. Распространение углерода в природе	108
4.1.1.4.3. Значение углерода в жизни растений	118
4.1.1.4.4. Углерод в организме человека и животных ...	127
4.1.2. Зольные макроэлементы	128
4.1.2.1. Калий	128
4.1.2.1.1. Химия и история открытия калия	128
4.1.2.1.2. Распространение калия в природе	130
4.1.2.1.3. Значение калия в жизни растений	139
4.1.2.1.4. Калий в организме животных и человека	146
4.1.2.2. Кремний	147
4.1.2.2.1. Химия и история открытия кремния	147
4.1.2.2.2. Распространение кремния в природе	149
4.1.2.2.3. Значение кремния в жизни растений	155
4.1.2.2.4. Кремний в организме человека и животных ...	162
4.1.2.2.5. Роль кремния в происхождении жизни на Земле ...	163
4.1.2.3. Фосфор	170
4.1.2.3.1. Химия и история открытия фосфора	170
4.1.2.3.2. Распространение фосфора в природе	174
4.1.2.3.3. Значение фосфора в жизни растений	186
4.1.2.3.4. Фосфор в организме человека и животных ...	190
4.2. Мезоэлементы	192
4.2.1. Алюминий	192
4.2.1.1. Химия и история открытия алюминия	192
4.2.1.2. Распространение алюминия в природе	195
4.2.1.3. Значение алюминия в жизни растений	204
4.2.1.4. Алюминий в организме человека и животных	208
4.2.2. Железо	209
4.2.2.1. Химия и история открытия железа	209
4.2.2.2. Распространение железа в природе	211
4.2.3.3. Значение железа в жизни растений	225
4.2.2.4. Железо в организме человека и животных	233

4.2.3. Кальций	234
4.2.3.1. Химия и история открытия кальция	234
4.2.3.2. Распространение кальция в природе	235
4.2.3.3. Значение кальция в жизни растений	241
4.2.3.4. Кальций в организме человека и животных	247
4.2.4. Магний	249
4.2.4.1. Химия и история открытия магния	249
4.2.4.2. Распространение магния в природе	251
4.2.4.3. Значение магния в жизни растений	257
4.2.4.4. Магний в организме человека и животных	271
4.2.5. Натрий	273
4.2.5.1. Химия и история открытия натрия	273
4.2.5.2. Распространение натрия в природе	275
4.2.5.3. Значение натрия в жизни растений	278
4.2.5.4. Натрий в организме человека и животных	282
4.2.6. Сера	283
4.2.6.1. Химия и история открытия серы	283
4.2.6.2. Распространение серы в природе	285
4.2.6.3. Значение серы в жизни растений	294
4.2.6.4. Сера в организме человека и животных	299
4.2.7. Хлор	300
4.2.7.1. Химия и история открытия хлора	300
4.2.7.2. Распространение хлора в природе	302
4.2.7.3. Значение хлора в жизни растений	305
4.2.7.4. Хлор в организме человека и животных	309
4.3. Микроэлементы	310
4.3.1. Бор	310
4.3.1.1. Химия и история открытия бора	310
4.3.1.2. Распространение бора в природе	312
4.3.1.3. Значение бора в жизни растений	319
4.3.1.4. Бор в организме человека и животных	332
4.3.2. Ванадий	333
4.3.2.1. Химия и история открытия ванадия	333
4.3.2.2. Распространение ванадия в природе	335
4.3.2.3. Значение ванадия в жизни растений	342
4.3.2.4. Ванадий в организме человека и животных	346
4.3.3. Иод	347
4.3.3.1. Химия и история открытия иода	347
4.3.3.2. Распространение иода в природе	348
4.3.3.3. Значение иода в жизни растений	358
4.3.3.4. Иод в организме человека и животных	366
4.3.4. Кобальт	367
4.3.4.1. Химия и история открытия кобальта	367
4.3.4.2. Распространение кобальта в природе	369
4.3.4.3. Значение кобальта в жизни растений	376
4.3.4.4. Кобальт в организме человека и животных	382
4.3.5. Марганец	383
4.3.5.1. Химия и история открытия марганца	383
4.3.5.2. Распространение марганца в природе	385
4.3.5.3. Значение марганца в жизни растений	392
4.3.5.4. Марганец в организме человека и животных	397
4.3.6. Медь	398
4.3.6.1. Химия и история открытия меди	398
4.3.6.2. Распространение меди в природе	401
4.3.6.3. Значение меди в жизни растений	411
4.3.6.4. Медь в организме человека и животных	414
4.3.7. Молибден	416
4.3.7.1. Химия и история открытия молибдена	416
4.3.7.2. Распространение молибдена в природе	418

4.3.7.3. Значение молибдена в жизни растений	428
4.3.7.4. Молибден в организме человека и животных	431
4.3.8. Селен	432
4.3.8.1. Химия и история открытия селена	432
4.3.8.2. Распространение селена в природе	434
4.3.8.3. Значение селена в жизни растений	442
4.3.8.4. Селен в организме человека и животных	445
4.3.9. Цинк	446
4.3.9.1. Химия и история открытия цинка	446
4.3.9.2. Распространение цинка в природе	449
4.3.9.3. Значение цинка в жизни растений	456
4.3.9.4. Цинк в организме человека и животных	460
4.4. Ультрамикроэлементы	462
4.4.1. Барий	462
4.4.1.1. Химия и история открытия бария	462
4.4.1.2. Биогеохимия бария	463
4.4.2. Бериллий	467
4.4.2.1. Химия и история открытия бериллия	467
4.4.2.2. Биогеохимия бериллия	471
4.4.3. Бром	474
4.4.3.1. Химия и история открытия брома	474
4.4.3.2. Биогеохимия брома	476
4.4.4. Висмут	481
4.4.4.1. Химия и история открытия висмута	481
4.4.4.2. Биогеохимия висмута	483
4.4.5. Вольфрам	485
4.4.5.1. Химия и история открытия вольфрама	485
4.4.5.2. Биогеохимия вольфрама	487
4.4.6. Гадолиний	490
4.4.6.1. Химия и история открытия гадолиния	490
4.4.6.2. Биогеохимия гадолиния	491
4.4.7. Галлий	492
4.4.7.1. Химия и история открытия галлия	492
4.4.7.2. Биогеохимия галлия	494
4.4.8. Гафний	497
4.4.8.1. Химия и история открытия гафния	497
4.4.8.2. Биогеохимия гафния	498
4.4.9. Германий	500
4.4.9.1. Химия и история открытия германия	500
4.4.9.2. Биогеохимия германия	503
4.4.10. Гольмий	505
4.4.10.1. Химия и история открытия гольмия	505
4.4.10.2. Биогеохимия гольмия	505
4.4.11. Диспрозий	507
4.4.11.1. Химия и история открытия диспрозия	507
4.4.11.2. Биогеохимия диспрозия	507
4.4.12. Европий	509
4.4.12.1. Химия и история открытия европия	509
4.4.12.2. Биогеохимия европия	510
4.4.13. Золото	512
4.4.13.1. Химия и история открытия золота	512
4.4.13.2. Биогеохимия золота	516
4.4.14. Индий	518
4.4.14.1. Химия и история открытия индия	518
4.4.14.2. Биогеохимия индия	520
4.4.15. Иридий	521
4.4.15.1. Химия и история открытия иридия	521
4.4.15.2. Биогеохимия иридия	522

4.4.16. Иттербий	524
4.4.16.1. Химия и история открытия иттербия	524
4.4.16.2. Биогеохимия иттербия	524
4.4.17. Иттрий	526
4.4.17.1. Химия и история открытия иттрия	526
4.4.17.2. Биогеохимия иттрия	527
4.4.18. Кадмий	530
4.4.18.1. Химия и история открытия кадмия	530
4.4.18.2. Биогеохимия кадмия	532
4.4.19. Лантан	554
4.4.19.1. Химия и история открытия лантана	554
4.4.19.2. Биогеохимия лантана	556
4.4.20. Литий	559
4.4.20.1. Химия и история открытия лития	559
4.4.20.2. Биогеохимия лития	560
4.4.21. Лютеций	574
4.4.21.1. Химия и история открытия лютеция	574
4.4.21.2. Биогеохимия лютеция	575
4.4.22. Мышьяк	577
4.4.22.1. Химия и история открытия мышьяка	577
4.4.22.2. Биогеохимия мышьяка	579
4.4.23. Неодим	592
4.4.23.1. Химия и история открытия неодима	592
4.4.23.2. Биогеохимия неодима	593
4.4.24. Никель	595
4.4.24.1. Химия и история открытия никеля	595
4.4.24.2. Биогеохимия никеля	597
4.4.25. Ниобий	604
4.4.25.1. Химия и история открытия ниобия	604
4.4.25.2. Биогеохимия ниобия	607
4.4.26. Олово	609
4.4.26.1. Химия и история открытия олова	609
4.4.26.2. Биогеохимия олова	612
4.4.27. Осмий	615
4.4.27.1. Химия и история открытия осмия	615
4.4.27.2. Биогеохимия осмия	617
4.4.28. Палладий	617
4.4.28.1. Химия и история открытия палладия	617
4.4.28.2. Биогеохимия палладия	620
4.4.29. Платина	621
4.4.29.1. Химия и история открытия платины	621
4.4.29.2. Биогеохимия платины	624
4.4.30. Празеодим	625
4.4.30.1. Химия и история открытия празеодима	625
4.4.30.2. Биогеохимия празеодима	626
4.4.31. Радий	627
4.4.31.1. Химия и история открытия радия	627
4.4.31.2. Биогеохимия радия	629
4.4.32. Рений	633
4.4.32.1. Химия и история открытия рения	633
4.4.32.2. Биогеохимия рения	636
4.4.33. Родий	637
4.4.33.1. Химия и история открытия родия	637
4.4.33.2. Биогеохимия родия	638
4.4.34. Ртуть	639
4.4.34.1. Химия и история открытия ртути	639
4.4.34.2. Биогеохимия ртути	641
4.4.35. Рубидий	651
4.4.35.1. Химия и история открытия рубидия	651

4.4.35.2. Биогеохимия рубидия	652
4.4.36. Рутений	656
4.4.36.1. Химия и история открытия рутения	656
4.4.36.2. Биогеохимия рутения	658
4.4.37. Самарий	659
4.4.37.1. Химия и история открытия самария	659
4.4.37.2. Биогеохимия самария	661
4.4.38. Свинец	664
4.4.38.1. Химия и история открытия свинца	664
4.4.38.2. Биогеохимия свинца	667
4.4.39. Серебро	682
4.4.39.1. Химия и история открытия серебра	682
4.4.39.2. Биогеохимия серебра	684
4.4.40. Скандий	687
4.4.40.1. Химия и история открытия скандия	687
4.4.40.2. Биогеохимия скандия	689
4.4.41. Стронций	691
4.4.41.1. Химия и история открытия стронция	691
4.4.41.2. Биогеохимия стронция	693
4.4.42. Сурьма	703
4.4.42.1. Химия и история открытия сурьмы	703
4.4.42.2. Биогеохимия сурьмы	706
4.4.43. Таллий	708
4.4.43.1. Химия и история открытия таллия	708
4.4.43.2. Биогеохимия таллия	710
4.4.44. Тантал	713
4.4.44.1. Химия и история открытия тантала	713
4.4.44.2. Биогеохимия тантала	715
4.4.45. Теллур	716
4.4.45.1. Химия и история открытия теллура	716
4.4.45.2. Биогеохимия теллура	718
4.4.46. Тербий	721
4.4.46.1. Химия и история открытия тербия	721
4.4.46.2. Биогеохимия тербия	722
4.4.47. Титан	723
4.4.47.1. Химия и история открытия титана	723
4.4.47.2. Биогеохимия титана	726
4.4.48. Торий	733
4.4.48.1. Химия и история открытия тория	733
4.4.48.2. Биогеохимия тория	735
4.4.49. Тулий	739
4.4.49.1. Химия и история открытия тулия	739
4.4.49.2. Биогеохимия тулия	740
4.4.50. Уран	741
4.4.50.1. Химия и история открытия урана	741
4.4.50.2. Биогеохимия урана	744
4.4.51. Фтор	748
4.4.51.1. Химия и история открытия фтора	748
4.4.51.2. Биогеохимия фтора	751
4.4.52. Хром	764
4.4.52.1. Химия и история открытия хрома	764
4.4.52.2. Биогеохимия хрома	766
4.4.53. Цезий	777
4.4.53.1. Химия и история открытия цезия	777
4.4.53.2. Биогеохимия цезия	779
4.4.54. Церий	785
4.4.54.1. Химия и история открытия церия	785
4.4.54.2. Биогеохимия церия	786

4.4.55. Цирконий	792
4.4.55.1. Химия и история открытия циркония	792
4.4.55.2. Биогеохимия циркония	794
4.4.56. Эрбий	797
4.4.56.1. Химия и история открытия эрбия	797
4.4.56.2. Биогеохимия эрбия	797
4.5. Инертные элементы	799
4.5.1. Аргон	799
4.5.1.1. Химия и история открытия аргона	799
4.5.1.2. Биогеохимия аргона	801
4.5.2. Гелий	803
4.5.2.1. Химия и история открытия гелия	803
4.5.2.2. Биогеохимия гелия	805
4.5.3. Криптон	807
4.5.1.1. Химия и история открытия криптона	807
4.5.1.2. Биогеохимия криптона	808
4.5.4. Ксенон	809
4.5.4.1. Химия и история открытия ксенона	809
4.5.4.2. Биогеохимия ксенона	811
4.5.5. Неон	812
4.5.5.1. Химия и история открытия неона	812
4.5.5.2. Биогеохимия неона	813
4.5.6. Радон	814
4.5.6.1. Химия и история открытия радона	814
4.5.6.2. Биогеохимия радона	815
4.6. Техногенные элементы	819
4.6.1. Актиний	819
4.6.2. Америций	821
4.6.3. Астат	823
4.6.4. Берклий	826
4.6.5. Дубний (нильсборий)	827
4.6.6. Калифорний	827
4.6.7. Кюриум	830
4.6.8. Лоуренсий	832
4.6.9. Менделевий	832
4.6.10. Нептуний	833
4.6.11. Нобелий	836
4.6.12. Плутоний	837
4.6.13. Полоний	843
4.6.14. Прометий	846
4.6.15. Протактиний	853
4.6.16. Резерфордий (курчатовий)	855
4.6.17. Технеций	856
4.6.18. Фермий	858
4.6.19. Франций	859
4.6.20. Эйнштейний	861
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	863
ЛИТЕРАТУРА	865
ПРИЛОЖЕНИЯ	866
Приложение 1. Хронология открытия химических элементов	866
Приложение 2. Биофильность, талассофильность, технофильность	871

ВВЕДЕНИЕ

Все мы связываем с химической наукой дальнейший прогресс в познании окружающего нас мира, новые методы его преобразования и усовершенствования, и не может быть в наши дни специалиста, который сумел бы обойтись без знаний химии.

Н.Н. Семенов, 1974

В настоящее время для развития науки необходима некая гибридизация разных специальностей.

А. Сент-Дьерди, 1937

Жизнь на Земле – самый выдающийся процесс, поглощающий живительную энергию Солнца и приводящий в движение едва ли не все элементы периодической системы Д.И. Менделеева (Войткевич Г.В., 1982). Основную массу живых существ составляют фотосинтезирующие организмы. В процессе фотосинтеза они улавливают энергию солнечных лучей и строят сложные органические вещества, служащие пищей для других форм жизни. Фотосинтез лежит в основе всего живого на Земле, поскольку представляет собой мощный процесс, вовлекающий в биогеохимический круговорот огромные количества минеральных веществ Земли и определяющий высокий кислородный потенциал ее биосферы. Согласно расчетам А.А. Ничипоровича (1955), зеленые растения земного шара, включая и низшие, образуют в пересчете на глюкозу ежегодно до 400 млрд. т органических веществ; почти $\frac{3}{4}$ этого количества приходится на долю морей и океанов. Суша дает около 115 млрд. т свежих органических веществ. При этом, оказывается связанной до 170 млрд. т CO_2 и разлагается благодаря фотолизу около 130 млрд. т воды с выделением из нее 115 млрд. т свободного кислорода. Для синтеза органических веществ на земле растения используют до 2 млрд. т азота и около 6 млрд. т зольных элементов.

Между живой и неживой природой существует материальная общность: химическая основа живых существ сформирована элементами, которые встречаются в окружающей среде. Причем в природе все уравновешено и, пока человек не изменяет происходящих в ней процессов, между растительным миром и землей устанавливается строгое равновесие, основанное на полном взаимопонимании. Из почвы элементы питания постоянно выкачиваются растениями – этими неумолимыми биологическими «насосами». Выдающийся немецкий химик, автор теории минерального питания растений и один из пионеров применения удобрений Юстус Либих писал: «Отдайте почве то, что вы у нее взяли, или не ждите от нее в будущем столько, сколько она давала раньше». Вот и приходится для повышения урожайности сельскохозяйственных культур постоянно вносить удобрения.

Применение удобрений, по образному выражению основоположника отечественной агрохимии Д.Н. Прянишникова, равнозначно открытию но-

вых сельскохозяйственных континентов. Каждая их тонна при грамотном применении, повышая урожайность культурных растений, дает прибавку продукции, позволяющую удовлетворять годовую потребность, например, в хлебе – 40 человек, молоке – 10, сахаре – 45, овощах – 70, растительном масле – 80 человек. Минеральные удобрения есть и будут оставаться в обозримом будущем одним из главных рычагов повышения продуктивности растениеводства. В настоящее время нет разумной альтернативы их применению. В то же время в неумелых руках при неграмотном применении они могут нанести непоправимый ущерб окружающей среде и здоровью людей. Поэтому агроному необходимо иметь ясное представление о процессах, происходящих при этом в почвах, растениях и окружающей природе. Эти знания позволяют не только творчески подойти к практическим вопросам химизации сельского хозяйства, но и предотвратить возможные негативные последствия. К сожалению, имеющаяся научная и учебная литература не всегда может в полной мере удовлетворить эти запросы, особенно в тех случаях, когда речь идет о расширении кругозора и повышении квалификации уже работающих опытных специалистов – ученых и практиков. И здесь несомненную пользу может принести предлагаемая вниманию читателя книга о происхождении и биогеохимии химических элементов. Данная работа основана на новейших достижениях агрохимии, геохимии, почвоведения, биохимии и физиологии растений. Здесь читатель может найти сведения по химии, биогеохимии, происхождению и открытию всех химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

Сто лет назад крупнейший немецкий химик Клеменс Винклер уподобил мир химических элементов театральным подмосткам, где непрерывно разыгрывается сцена за сценой, а элементы являются действующими лицами. Каждый элемент, писал он, играет свою собственную роль. Иногда это роль статиста, иногда – главная. Все элементы нами разделены на шесть групп: 1) макроэлементы; 2) мезоэлементы; 3) микроэлементы; 4) ультрамикроэлементы; 5) инертные элементы и 6) техногенные элементы. Эту классификацию мы и положили в основу изложения материала.

Вступительную часть хотелось бы завершить словами великого английского химика Уильяма Рамзая (1825): «Достойно сожаления, конечно, если случается обнародовать нечто неточное. Тем не менее, я осмеливаюсь думать, что случайная ошибка извинительна... Непогрешимым быть невозможно, а в случае ошибок найдется всегда очень большое число друзей, которые быстро исправят ошибку».

1. ОТ «АПЕЙРОНА» ДРЕВНИХ ФИЛОСОФОВ – ДО ОТКРЫТИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Апейрон (греч. apeiron – «безграничное») – понятие, введенное древнегреческим философом Анаксимандром для обозначения беспредельной материи, находящейся в вечном движении. Все бесконечное многообразие вещей, все миры возникли путем выделения из апейрона...

Философский словарь, 1987

Смысл, вкладываемый в понятие «элемент», меняется с развитием познания.

В.Ф. Барабанов, 1985

Рассматривать историю открытия тех или иных химических элементов, основные направления развития химии как науки без четкой периодизации этого сложного и чрезвычайно длительного процесса – просто-напросто невозможно. Такая периодизация, как подчеркивает известный итальянский ученый Микеле Джуа (1975), имеет как мнемонический, так и дидактический смысл, и поэтому принята всеми историками науки. В соответствии с общепринятой классификацией, в развитии химии как науки и истории открытия химических элементов можно выделить следующие эпохи:

1. Период преалхимический – от начала цивилизации до IV в. н. э. Этот период отличается отсутствием понятий, обобщающих приобретенные практические знания, передававшиеся по традиции из поколения в поколение кастами жрецов.

2. Период алхимический – с IV в. н. э. до XVI в. Он характеризуется, кроме мистической веры в трансмутацию элементов, в магическую силу философского камня, призванного превратить «неблагородные» металлы в золото и серебро (принципиальная возможность чего в настоящее время уже доказана), также безуспешными поисками эликсира бессмертия. В территориально-этническом плане различают алхимию египетскую, греческую, арабскую, натуральной магии.

3. Период объединения химии – охватывает XVI-XVIII вв. и состоит из четырех подпериодов: ятрохимии, пневматической химии (химии газов), теории флогистона и антифлогистической системы А.Л. Лавуазье.

Подпериод ятрохимии (греч. ятрос – «врач + химия»), заканчивающийся во второй половине XVIII в., характеризуется трудами Парацельса и идеей присоединения химии к «великой матери» – медицине, на которую тогда смотрели как на универсальную науку. В течение этого периода родилась настоящая прикладная химия; интенсивно развивается металлургия, производство стекла и фарфора, искусство перегонки.

Подпериод пневматической химии (греч. pneumatos «дуновение, ветер») характеризуется исследованием газов и открытием газообразных простых тел и соединений. Кроме Р. Бойля, открывшего закон зависимости объема газа от давления, с пневматологией связаны имена Г. Кавендиша, Дж. Пристли, Дж.Ф. Фонтаны.

Подпериод теории флогистона (греч. phlogistos – «горящий, сжигаемый») характеризуется широким распространением теории флогистона,

созданной на рубеже XVII-XVIII вв. Г.Э. Шталем и объяснявшей процессы горения выделением из тел особого летучего, невидимого и невесомого вещества – флогистона. Эта ошибочная теория господствовала почти в течение века при объяснении химических явлений

Подпериод антифлогистической системы характеризуется новаторскими трудами А.Л. Лавуазье, который, изучая процессы горения и обжигания, не только выяснил роль кислорода в этих явлениях, разрушив тем самым основу теории флогистона, но также внес четкость в понятие химического элемента и доказал экспериментально закон сохранения вещества.

4. Период количественных законов охватывает первые 60 лет XIX в. и характеризуется возникновением и развитием атомной теории Дж. Дальтона, атомно-молекулярной теории А. Авагадро, введением Канниццаро в научный оборот точных формулировок основных понятий: атом, молекула, эквивалент.

5. Современный период длится с 60-х гг. XIX в. до наших дней. «Это золотой период химии, – справедливо подчеркивает Микеле Джуа (1975), – потому что в течение немногим более века были разработаны: периодическая классификация элементов, представление о валентности, теория ароматических соединений и стереохимия, были достигнуты огромные успехи в синтетической химии, а также было подготовлено уничтожение всяких преград между инертной и живой материей...». Кроме этих достижений химии, следует вспомнить также исследование химического сродства (теорема Нернста), теорию электролитической диссоциации Аррениуса, открытие радиоактивности и создание электронной теории материи, возникновение атомной физики и практическое осуществление ядерных реакций, которые, казалось бы, возродили вековую мечту алхимиков о трансмутации химических элементов, но уже на принципиальной иной основе – путем раздробления того или иного вещества на электроны, протоны, нейтроны и т.д., то есть на частицы несоизмеримо меньшие, чем атомы, не говоря уже о молекулах.

... С незапамятных времен человек, сталкиваясь с различными явлениями природы, накапливая сведения о них и об окружающих его предметах, все чаще использовал их себе на благо. Человек заметил, что под действием огня одни вещества (и сама жизнь) исчезают, а другие изменяют свои свойства. Например, обожженная сырая глина приобретает прочность. Человек применил это в своей практике, и родилось гончарное дело. Из руд научились выплавлять металлы, а, сплавляя металлы – получать различные сплавы; так появилась металлургия. Превращения веществ под действием огня были первыми химическими реакциями, осуществленными человеком. По образному выражению советского историка химии Н.А. Фигуровского, костер был своеобразной химической лабораторией (Конарев Б.Н., 1984).

Некоторые металлы – золото, свинец, медь, железо – были известны людям еще при первобытно-общинном строе. Вначале эти металлы шли на изготовление украшений, и только позднее, примерно в конце каменного века (5-4 тыс. лет до н. э.), из металлов стали делать орудия труда и оружие. Постепенно из различных ремесел стали возникать производства.

Химические ремесла были развиты в 4-2 тысячелетиях до н. э. в Древнем Египте и в странах Междуречья на Ближнем Востоке (долины рек Тигра и

Евфрата). Уже в те времена народы, населявшие эти земли, умели выплавлять и использовать золото, медь, серебро, олово, свинец и ртуть, широко использовали минеральные и органические красители, умели изготавливать глазури и фаянс. С развитием этих производств значительно обогатились знания о веществах, их свойствах и превращениях. Используя свои наблюдения и знания, человек научился создавать и, создавая, познавал. Науки рождались и развивались параллельно с ремеслами и производствами.

Первые попытки составить целостную картину происхождения и строения мира были предприняты учеными-философами Древней Греции, которые пытались объяснить, каким образом осуществляются различные превращения, из чего и как произошли все вещества. Так возникло учение о началах, стихиях (от стохейя – основа), или элементах (от лат. *elementum* – первооснова, первоначало), как их стали называть позднее (Конарев Б.Н., 1984).

Более чем 2,5-тысячелетняя история материалистического понимания мира берет свое начало с так называемой Милетской школы, самой ранней наивно-материалистической школы, стихийно возникшей в древнегреческой философии в VI в. до н. э. Ее представители впервые в истории поставили «вопрос об устройстве мира в целом». Особенностью их взглядов при этом была попытка свести многообразие мира к какому-то первоначалу, к чему-то единому, конкретному, телесному (Барабанов В.Ф., 1985).

Основатель Милетской школы **Фалес** (624-547 гг. до н. э.) считал, что мир – это единое целое, а все, что происходит в природе, есть результат уплотнения или разрежения единой первоматерии, единого первоначала – воды. Согласно его учению, все окружающее нас произошло из воды и сама Земля, образовавшаяся путем сгущения воды, как поплавок, плавает в ней. Ветер вгоняет морскую воду в недра Земли, учил Фалес, она там нагревается и под давлением горных пород изливается в виде источников. В воду, в конечном счете, превращаются и все тела. По Фалесу, основой мира является именно вода потому, что, как показывают наблюдения, все рождается из семени, а семя – влажное: «У влажных вещей началом их природы является вода». Фалес был монистом (греч. *monos* – один), т.е. принимал за основу всего сущего только одно начало. Его основное требование в познании заключалось в том, что все знание следует сводить к одной-единственной основе – чувственной видимости (Попов С.И., 2003).

Другой видный представитель Милетской школы, ученик Фалеса **Анаксимандр** (около 610-546 гг. до н. э.) расширил понятие начала всего сущего до понятия первоначала («архе») – единой, первичной, вневременной, т.е. беспредельной и бессмертной субстанции, которая «объемлет все миры». Источником, основой всего сущего он считал вечное, неопределенное и беспредельное начало (апейрон), находящееся в вечном движении. Мир, согласно Анаксимандру, возник из этого начала в результате вечной борьбы тепла и холода. Апейрон «всем управляет», поэтому Анаксимандр назвал его «божественным». Именно первосубстанция (апейрон) превращается в различные земные стихии (земля, вода, воздух, огонь), а те переходят друг в друга. Ценным представляется утверждение Анаксимандра о том, что природа, мир существуют объективно, а не созданы кем-то. В процессе выпаривания солнцем влаги возникли живые существ-

ва. Живое зародилось из ила под воздействием солнечных лучей и пребывает в постоянной эволюции. Уже в этих мыслях Анаксимандра угадываются черты космогонических построений наших дней, хотя их разделяет 2,5 тыс. лет («Философия. Ч. 1», 2003).

Анаксимен (около 588-525 гг. до н. э.), третий представитель Милетской школы, признавал первичной материей, началом всего сущего воздух. Огонь – это разряженный воздух. При охлаждении и сгущении последнего образуется вода, а из нее затем при последующем уплотнении и охлаждении возникает земля и, в конечном счете, – камень.

Знаменитый философ **Гераклит** (544-483 гг. до н. э.) считал, что всем «телам» природы присуще вечное движение. Естественно, что перво-материей при этом он признавал самое подвижное и изменчивое начало – огонь. «Все вещи суть размен огня, и один огонь меняет все вещи», – говорил Гераклит. Мир, по мнению этого философа, не создан ни богами, ни людьми, а «был, есть и будет вечно живым огнем», который закономерно воспламеняется и так же закономерно угасает.

Эмпедокл (около 490-430 гг. до н. э.) в поэме «О природе» изложил стройное учение уже о четырех вечных и неизменных элементах, составляющих природу, – огне, воздухе, воде и земле. Согласно этому учению, при помощи Любви элементы природы соединяются между собой. Вражда, напротив, их разъединяет. В эпоху Любви все элементы слиты в единый однородный шар – Сферос. В период царства Вражды Сферос распадается на отдельные, обособленные элементы.

Великий древнегреческий философ-энциклопедист **Аристотель** (384-322 гг. до н. э.) учил, что четыре стихии – земля, вода, воздух и огонь образуют единый вечный, находящийся в движении мир. В этом мире земля и вода – стихии «тяжелые», движутся к центру Космоса, воздух и огонь – «легкие», движутся от центра Космоса к его периферии. Каждая из стихий была носителем двух свойств из четырех – влажности и сухости, тепла и холода: воздух теплый и влажный, огонь сухой и теплый, земля сухая и холодная, вода холодная и влажная. При изменении свойств стихии могут переходить друг в друга; свойства вещества и специфика его превращений зависят от соотношения стихий в его составе. Помимо этих четырех элементов, Аристотель ввел пятый, который назвал «сущностью». В средние века алхимики стали именовать этот элемент «квинтэссенцией» (от лат. quinta essentia – пятая сущность), «философским камнем», «эликсиром жизни», «великим магистерием», «красной тинктурой», «универсалом», «медикаментом». Таинственному пятому элементу приписывали сверхъестественные свойства. Научно-философская система Аристотеля, обобщившая предшествующие системы знаний и внесшая в эти системы принцип развития, на долгие столетия обеспечила себе признание наиболее универсальной, живой системы (Барбанов В.Ф., 1985). Учение Аристотеля о взаимном превращении элементов и о пятой сущности легло впоследствии в основу представлений о трансмутации, в том числе и о получении золота из неблагородных металлов. И первыми стали применять учение Аристотеля алхимики.

Начиная с позднего средневековья и до недавнего времени, алхимия зачастую оценивалась как лженаука, являвшаяся чуть ли не тормозом на

пути развития настоящей, «истинной» химии. Как писал в своей сатире Себастьян Брант (XV в):

Алхимия примером служит
Тому, как плутни с дурью дружат.
Сказал нам Аристотель вещей:
«Неизменяема суть вещи»,
Алхимик же в ученом бреде
Выводит золото из меди;
Мешок травы, бочонок мази –
Вот пластырь вам от всех okazji...

Но это представление не совсем верно, если не сказать больше. Еще алхимик Роджер Бэкон (XIII в.) так оценивал статус собственной деятельности: «Алхимия есть наука о том, как приготовить некий состав, или эликсир, который, если его прибавить к металлам неблагородным, превратит их в совершенные металлы (т.е. золото или серебро. – **Авт.**)». Но далее, не ограничивая себя рамками «златоделия», он значительно расширяет круг изучаемых объектов: алхимия – наука о том, как возникли вещи из элементов, и о всех неодушевленных вещах; об элементах и жидкостях как простых, так и сложных, об обыкновенных и драгоценных камнях, о видах серы, солях и чернилах; о киновари, сурике и прочих красках, о маслах и горючих смолах, находимых в горах, и о бесчисленных вещах, о которых ни слова не сказано в трудах Аристотеля. Мир алхимиков – едва ли не вся природа (Рабинович В.Л., 1981).

В VIII-IX вв. н. э. именно алхимики дополнили учение Аристотеля о четырех стихиях представлениями о горючести (носитель ее – сера) и металличности (носитель – ртуть), свойственной, по их мнению, всем металлам. В средневековой алхимии, занятой поисками «философского камня», способного превращать обычные металлы в золото и серебро, «элькаэсте» – всеобщего растворителя и других магических средств, несмотря на наивные цели и нередкие случаи явного шарлатанства, были сделаны многочисленные подлинно научные открытия, подготовившие условия для возникновения науки о веществе и его превращениях – химии. Особой заслугой алхимии следует считать разработку химических приемов и методов исследования вещества: кристаллизация, дистилляция, фильтрация, очистка, возгонка, осаждение (Барабанов В.Ф., 1985).

Многочисленные реальные успехи алхимии в области прикладной и теоретической химии свидетельствовали о том, что каждая из ее отраслей в своей упорной опытной, практической деятельности с годами накапливала элементы, зачатки обобщения подлинных научных знаний, предвосхищая открытые позднее законы химии. Русский химик Л.А. Чугаев говорил, что «опыты алхимиков ... доставили тот фактический материал, который послужил для борьбы со старыми предрассудками и в то же время для фундамента химической науки». Эту же мысль встречаем и у Д.И. Менделеева, по словам которого важная заслуга алхимиков «...состояла в том, что они делали много опытов, открыли многие новые превращения. Только благодаря запасу сведений, собранных алхимиками, можно было начать действительно научное изучение химических явлений». Необходимо отметить, что в древние времена наряду с учением о «стихиях», развивались и другие

представления о строении материи – атомистические. Мысль о том, что все тела состоят из мельчайших частиц, была высказана еще в XII в. до н. э. финикийским философом Мохом Сидонским; так же считал и индусский философ Каньада (X в. до н. э.). Однако наиболее полно атомистическое учение было разработано древнегреческими философами-материалистами Левкиппом (около 500-440 гг. до н. э.) и его учеником Демокритом (около 460-370 гг. до н. э.) (Конарев Б.Н., 1984). Сочинений основателя теории Левкиппа не сохранилось, труды его не дошли до нас. Согласно же изложению его учения Аристотелем, Теофрастом и Диогеном Лаэртским, Левкипп, будучи современником Эмпедокла, считал, что мир, окружающий человека, состоит не из четырех элементов, а из пустоты и вечно движущихся в ней бесчисленных плотных, однородных по качеству, но бесконечно разнообразных по форме неделимых атомов. Соединение и разъединение атомов – основная причина возникновения и исчезновения вещей, а их многообразие – следствие различия формы атомов, положения их в пространстве и порядка соединения между собой.

Учение **Демокрита** и в наши дни звучит поразительно ярко. Уже своим постулатом «Ничто не возникает из ничего и ничего не переходит в ничто» Демокрит утверждал первозданность и вечность материи. Она состоит, по его утверждению, из бесконечного числа мельчайших неделимых частиц – атомов. Соединяясь и разъединяясь, они образуют бесконечное множество предметов, вещей и их свойств. Вещи изменчивы и преходящи. Атомы же, их составляющие, вечны и неизменны. Атомы различаются между собой по форме и величине, а в разных вещах, кроме того, положением и способом соединения. Подобно вещам, возникают, растут, достигают предела и гибнут миры. И миру, в котором мы живем, – одному из бесчисленных миров Вселенной – суждена такая же судьба. Родился Демокрит в Абдере, во Фракии. Большую часть своей долгой жизни (а он дожил почти до 90 лет) Демокрит провел в изучении известных в то время наук, совершая длительные путешествия и всюду беседуя с «самыми опытными и мудрыми людьми». Вначале учение Демокрита не находило широкой поддержки в Элладе. Непререкаемыми авторитетами в то время были философы-идеалисты Сократ, а затем Платон, но у себя на родине великий атомист пользовался особым почетом – еще при жизни в его честь воздвигали колонны. Главное сочинение Демокрита – «Великий Диакосмос» (420 г. до н. э.), в котором изложено атомистическое учение. Слово атом, от атомос – нерассекаемый, неделимый, означало у него мельчайшие неделимые частицы материи.

Атомистическое учение Демокрита было развито его соотечественником, философом-материалистом и атеистом **Эпикуром** (342-271 гг. до н. э.), уроженцем острова Самос. В 307 г. до н. э. он создал в Афинах философскую школу, где излагал свое учение, получившее название эпикуреизма. В совершенстве зная атомистику Демокрита, Эпикур распространял ее среди своих учеников. По Эпикуру, все атомы, независимо от веса и других характеристик, обладают одинаковой скоростью, поэтому для того, чтобы они могли сталкиваться и, следовательно, соединяться, он допускает наличие спонтанных отклонений в их движении: «первичные частицы могут самопроизвольно (спонтанно) изменять свое прямолинейное

движение под действием причин, определяемых лишь их природой (внутренне обусловленных). Такое отклонение и вызывает столкновение атомов, приводящее к образованию новых веществ». Соединяться могут не любые атомы, а только те, движения которых «подходят» друг к другу, в противном случае атомы проходят по касательной или вовсе отталкиваются. Философ объяснял агрегатное состояние тел так. Если атомы отстоят сравнительно далеко друг от друга, то образуются соединения (сложные тела) типа воздуха и солнечного света, т. е. газообразные тела, по современной классификации. Если же атомы сближены, то они охвачены взаимным «сплетением» и образуют жидкие и твердые тела, причем в твердых телах атомы сплетены непосредственно, а в жидких телах между атомами есть незначительные промежутки. Эпикур, как и Демокрит, был убежден, что мир состоит из тел и пространства. Согласно Эпикуру, Вселенная безгранична и по числу тел, и по величине пустого пространства. В числе тел одни суть соединения, а другие – то, из чего образованы соединения. Эти последние – неделимы и неизменяемы. Это – атомы. «Атомы не обладают никаким свойством предметов, доступных чувственному восприятию, кроме формы, веса, величины и всех тех свойств, которые по необходимости соединены с формой. Ибо всякое свойство изменяется, а атомы нисколько не изменяются».

Атомистическую философию древних, опираясь в основном на работы Эпикура, изложил древнеримский ученый-поэт **Тит Лукреций Кар** (98-55 гг. до н. э.) в поэме «О природе вещей». Широко эрудированный, чрезвычайно наблюдательный, он отлично аргументировал все основные положения атомистического учения. Так, Кар утверждал, что природа разлагает все тела на «составные частицы», которые невидимы, так же как и ветер, приносящий разрушения, как запах, радующий нас, как испаряющаяся влага... Между «первичными частицами» существует пустота, благодаря которой в природе происходит движение. Материя, состоящая из атомов, вечна, а поэтому и сами атомы вечны и неуничтожаемы. Лукреций считал, что существует пять основных факторов (встреча атомов, движение, порядок, положение и фигура), изменение которых приводит к изменению природы самого тела. Однако до полного признания учение об атомах прошло долгий и тернистый путь, подвергаясь преследованиям, нападкам, запретам. И начало этому преследованию положило христианство. Мысль атомистов о том, что мир возник «случайно» при столкновении атомов, а не по воле бога, приводила церковников в бешенство. Уже в IV в. н. э. римский император Юлиан требовал, чтобы в христианское учение не проникало «слово Эпикурово» (Конарев Б.Н., 1984).

В начальный период средневековья (V в. – первая половина XI в.), когда были слабо развиты производительные силы и преобладало натуральное хозяйство, в Европе господствовала церковь, и античные атомисты – противники канонизированного Аристотеля – отождествлялись служителями культа с атеистом Эпикуром. Только в период позднего средневековья (вторая половина XI в. – XVI в.), когда формируются централизованные государства, растут города, развивается ремесленное производство, начинается подъем науки и культуры. Существовавшие учения не объясняли состава вещества, их

свойств и особенностей превращений. Возникла необходимость по-новому взглянуть на мир. В этом отношении немалую роль сыграл интерес к изучению материалистических представлений древних атомистов. И неудивительно, что после изобретения печатного станка одной из первых книг была напечатана поэма Лукреция Кара (в 1473 и 1486 гг.).

Атомистическую теорию признавал великий ученый эпохи Возрождения **Джордано Бруно** (1548-1600), погибший на костре инквизиции. Он отстаивал идею атомного строения Вселенной, материального единства мира, бесконечности миров. Английский философ и политический деятель **Френсис Бэкон Веруламский** (1561-1626), выступая в защиту атомистики древних, писал, что только с ее помощью можно постичь «подлинную тонкость природы, обретающуюся в самих вещах».

В начале XVII в. немецкий химик **Даниель Зеннерт** одним из первых сделал попытку применить атомистическое учение к некоторым химическим явлениям. По его мнению, все тела (и в том числе «начала» Аристотеля) состоят из атомов. Кроме простых атомов, предполагал Зеннерт, существуют «вторичные» атомы (напоминающие молекулы). Последнее было важным нововведением. Атомы сохраняют свою индивидуальность при растворении. Так, золото, растворенное в кислотах, можно извлечь. Если в раствор медного купороса поместить железо, то на нем выделится медь. Это объясняется тем, что в купоросе имеются атомы меди, а не тем, что железо превращается в медь, как утверждали алхимики. В это же время другой немецкий ученый, **Иоахим Юнгиус**, выдвигает так называемую «синдиакритическую» теорию, согласно которой все химические процессы рассматриваются как сочетание («синкрисис») или разъединение («диакрисис») атомов. Он не признавал «начал» Аристотеля и алхимиков и считал, что элементы-начала устанавливаются не умозрачительно, а только путем «добросовестного, досконального и прилежнейшего наблюдения», т. е. опытами. К элементам он относил золото, ртуть, серебро, серу и другие простые вещества, число которых может увеличиваться по мере изучения (Конарев Б.Н., 1984).

Против атомистического учения выступала церковь и официальные власти. Когда в 1624 г. французские ученые Ж. Бито, А. Вийон и Э. де Клав решили провести диспут в защиту атомистической теории, власти запретили его, а ученым было предложено в 24 часа покинуть столицу без права преподавания философии где-либо. Через два года парижский суд специальным декретом запретил под страхом смертной казни заниматься атомистикой. Неудивительно, что греческий термин «атом» почти не употреблялся в науке того времени; вместо него пользовались латинским словом корпускула (тельце, от *corpus* – тело, *cula* – уменьшительный суффикс). Одни ученые обозначали этим термином атом, другие – молекулу; корпускулу считали то неделимой, то, наоборот, делимой (Конарев Б.Н., 1984). Одним из первых приверженцев корпускулярного учения во Франции был великий философ и математик **Рене Декарт** (1596-1650). Он различал три вида материи (первичных частиц): огонь, воздух и землю. Частицы первого вида – самые малые и наиболее подвижные; воздух сильно разрежен, и его корпускулы «обладают известной

величиной» и круглой формой. Земля же состоит из наиболее крупных и слабо подвижных частиц самой разнообразной формы. Из смеси этих элементов и состоят все тела природы. Любые движения и изменения, происходящие в мире, сводятся, по его мнению, к чисто механическим перемещениям. Сами «корпускулы могут быть делимы бесконечным множеством способов». В 1647 г. вышла книга другого французского ученого, **Пьера Гассенди**, «О жизни и характере Эпикура», а через 11 лет, уже после смерти автора, – «Свод философии Эпикура». Гассенди не только воскресил атомистическую теорию, но, по словам Дж. Бернала, превратил ее «в учение, куда вошло все то новое в физике, что было найдено в эпоху Возрождения». Для обнаружения частиц, не видимых простым глазом, Гассенди использовал энгиоскоп (микроскоп); из этого он делал вывод, что если можно обнаружить столь мелкие частицы, то могут существовать и совсем мельчайшие, которые удастся увидеть впоследствии. Он считал, что бог создал определенное число атомов, отличающихся друг от друга формой, величиной и весом. Все в мире состоит из них. Как из кирпича, бревен и досок можно построить огромное число разнообразных зданий, так и из нескольких десятков видов атомов природа создает великое множество тел. Соединяясь, атомы дают более крупные образования – «молекулы». Последние в свою очередь, объединяясь друг с другом, становятся более крупными и «доступными для ощущения». Тем самым Гассенди первым ввел в химию понятие молекула (от лат. moles – масса с уменьшительным суффиксом cula).

Развитию корпускулярной теории способствовал великий английский физик **Исаак Ньютон** (1643-1727), занимавшийся и вопросами химии. Он считал, что соединение корпускул происходит за счет притяжения, а не за счет крючков, зазубрин и т.д. Такое притяжение и определяет «химическое действие». И вместе с тем И. Ньютон, как и П. Гассенди, и Р. Декарт, разделял заблуждения науки своего времени. Все они признавали божественное происхождение атомов (Конарев Б.Н., 1984).

Корпускулярное учение нашло свое завершение в трудах знаменитого английского ученого **Роберта Бойля**. Он впервые сформулировал в 1661 г. представление о химических элементах как о простых веществах, которые не состоят из каких-либо других веществ, но образуют все другие вещества. Выступив против идеи о четырех стихиях и трех началах алхимиков, он одновременно обосновал представление о химических элементах как о простых, неделимых далее веществах. Р. Бойлю же принадлежит заслуга и подлинно научной разработки основ качественного анализа химических элементов (Барабанов В.Ф., 1985).

В России развитие идей Декарта, Ньютона, Бойля и других ученых-естествоиспытателей заслуженно связывается с именем **М.В. Ломоносова** (1711-1765). Он развил атомистические идеи античности, конкретизировал фундаментальное положение Декарта о сохранении движения, выдвинул молекулярную концепцию строения вещества: корпускулы – молекулы, состоящие из элементов, т. е. атомов. Последние суть неделимые частицы, имеющие различное строение и способные образовывать однородную молекулу вещества. М.В. Ломоносову принадлежит

гипотеза изомерии, т.е. такого явления, при котором тела одного и того же химического состава могут иметь разное строение и свойства. Именно Ломоносов экспериментально доказал факт сохранения массы (веса) веществ, участвующих в химической реакции, причем данный факт он охарактеризовал как «всеобщий естественный закон», который «простирается и в самые правила движения». Ему принадлежит идея механической природы теплоты, выдвинутая в противовес господствующему в то время представлению о теплороде. Опираясь на достижения естествознания, ученый высказал предположение о наличии взаимной связи и развития живой и неживой природы, с которыми, по Ломоносову, в течение миллионов лет эволюции «великие происходили перемены, что показывает история и древняя география» («Философия». Ч. 1», 2003).

Великий французский химик **А.Л. Лавуазье** в конце XVIII в. не только подтвердил экспериментами учение Р. Бойля, но и дал впервые в истории науки перечень известных в его время химических элементов. В список, опубликованный им в 1789 г., вошли: неметаллы – O, N, H, S, P, C; металлы – Ag, As, Bi, Co, Ca, Sn, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Au, Pt, Pl, W, Zn; «радикалы» – muriевый (Cl), плавиковый (F), борный (B); «земли» – CaO, MgO, BaO, Al₂O₃, SiO₂. «Данью времени» было включение невесомых «флюидов» – света и теплорода (Барабанов В.Ф., 1985).

Общая хронологическая последовательность открытия элементов была длительной и нелегкой. История открытия многих элементов весьма поучительна и интересна, поэтому в соответствующих главах этой книги представлены материалы, касающиеся вопроса открытия каждого отдельного элемента.

Итак, в Древнем мире было известно всего лишь 11 элементов: C, Cu, Pb, Fe, Au, Ag, Sn, Sb, S, Hg, Zn. В средние века открыты: As и Bi. В XVII в. – P. В XVIII в. открыты 13 элементов: Co, Pt, Ni, O, Mn, Mo, W, Te, N, H, Ti, Y, Cr. В XIX в. открыты и исследованы свойства 56 элементов: Be, Nb, Ta, Pd, Ce, Rh, Ir, Os, K, Na, Ba, Sr, Mg, V, Ca, Cl, I, Li, Cd, Se, Zr, Si, Al, Br, Th, V, U, La, Tb, Er, Ru, Cs, Rb, Tl, In, He, Ga, Yb, Tm, Ho, Sc, Sm, Pr, Nd, Gd, Dy, Ge, F, Ar, Kr, Ne, Xe, Po, Ra, Ac, Rn. В XX в. открыты 21 элемент: Eu, Lu, Pa, Hf, Re, Tc, Fr, Np, At, Pu, Am, Cm, Pm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Ku.

В.Ф. Барабанов (1985) отмечает, что в целом наиболее интенсивные по числу открытых элементов периоды соответствуют открытию, разработке и внедрению в практику новых аналитических методов – электролиза (М. Фарадей), силикатного анализа (И.Я. Берцелиус), спектрального анализа (Р. Бунзен, Г. Кирхгоф).

2. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Стремление... объяснить распространенность самих элементов и их изотопов является чрезвычайно смелой программой, от разрешения которой мы, несомненно, очень далеки.

Э. Ферми, 1952

Мы живем на повороте в удивительную эпоху истории человечества. События чрезвычайной важности и глубины совершаются в области человеческой мысли.

В.И. Вернадский, 1934

Происхождение химических элементов – одна из сложнейших научных проблем космического масштаба. Решение этой проблемы, по-видимому, возможно совместными усилиями специалистов по ядерной физике, космологии, геохимии, теории звездной эволюции и звездной спектроскопии. Мысли об образовании элементов в космических телах возникли у некоторых естествоиспытателей еще в конце XVIII в. Основанием для них послужили данные о распространенности химических элементов в земной коре, метеоритах и атмосфере Солнца. Уже первые сведения об этих величинах показали чрезвычайную неравномерность в содержании отдельных элементов. Этот факт в дальнейшем был положен в основу всех теорий о происхождении элементов. Еще в 1886 г. английский физик У. Крукс, выступая в Королевском институте в Лондоне, высказал предположение, что все химические элементы образовались в космических телах из одного первичного вещества – «протила». В 1923 г. академик А.Е. Ферсман, основываясь на работах М. Сага (1920, 1921), заключил, что «космические тела составлены из одних и тех же элементов». В настоящее время единство элементного состава Вселенной и общий характер процессов зарождения космических тел сомнений не вызывают.

Проблема происхождения атомов возникла при установлении природы источника энергии Солнца и звезд. До осуществления первой искусственной ядерной реакции ученые не могли найти ответ на вопрос – откуда звезды, подобные Солнцу, черпают свою энергию, которую они в течение многих миллиардов лет непрерывно и неизменно испускают в мировое пространство? До открытия ядерных реакций, сопровождающихся выделением огромного количества тепла, люди не знали таких источников энергии, которые могли бы объяснить светимость звезд. Ядерные реакции явились первым таким источником. Уже через 4 года после первого искусственного ядерного превращения крупный шведский химик С. Аррениус писал о том, что источником энергии Солнца могут явиться ядерные реакции синтеза гелия из водорода (Лаврухина А.К., Колесов Г.М., 1962).

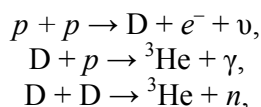
С начала 20-х гг. XX в. вопрос о происхождении элементов стал обсуждаться главным образом физиками, которые предлагали различные гипотезы образования элементов. Существовавшие до 1950 г. теории происхождения химических элементов можно подразделить на две основные

группы – теории образования атомных ядер в условиях термодинамического равновесия и неравновесные теории.

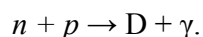
Равновесной теорией предполагается существование в какой-то дозвездный период вещества с чрезвычайно высокой температурой и плотностью, в котором в определенный момент ядерные реакции достигают равновесия, когда процесс синтеза атомных ядер уравнивается их распадом. Затем такое вещество должно очень быстро перейти в качественно новое состояние – в условия сравнительно низких температур, давления и плотности, при которых не могут протекать ядерные реакции. Это может произойти, например, в результате сильного взрыва, настолько быстро разбросавшего вещество, что реакции, ведущие к установлению нового равновесного состояния, не успевали произойти. Таким образом, согласно этой теории, наблюдающаяся в природе распространенность элементов представляет собой результат «замораживания» некогда установившегося в космосе равновесия. Предложенные этой теорией уравнения довольно хорошо объясняют распространенность элементов в окрестностях железного пика, но она непригодна ни для тяжелых, ни для легких элементов (Аллер Л., 1963). Для элементов с массовыми числами более 70 распространенность в природе оказывается значительно больше расчетной. И это обусловлено тем, что уравнения не учитывают существования ядер, ныне уже не сохранившихся. Они не учитывают также взаимодействия ядер с электронами, места протекания ядерных реакций, гравитационного эффекта, и, наконец, естественного самопроизвольного превращения ядер с большими зарядами в более устойчивые, нерадиоактивные ядра. В настоящее время равновесные теории не получили дальнейшего развития, т. к. до сих пор не представляется возможным на основании наших знаний о ядерных реакциях объяснить причину замораживания равновесных реакций. Имея в виду несостоятельность равновесных теорий, Г.А. Гамов с сотрудниками предложили неравновесную теорию синтеза атомных ядер, получившую название теория Большого взрыва Вселенной. В 1948 г. он высказал предположение, что когда-то вещество Вселенной (первичная материя, сжатая в нейтронный газ – «илем») было чрезвычайно плотным и очень горячим. Миллиарды лет назад в результате гигантского взрыва этого сверхплотного вещества и образовались наблюдаемые ныне галактики, звезды, планеты и иные небесные тела. Это представление получило название «горячей Вселенной». При расширении нейтроны распадались, образуя протоны и электроны, протоны захватывали нейтроны. Путем последующего захвата нейтронов и β -распада образовались сложные ядра.

В 1960-1970 гг. модель «горячей Вселенной» была принята значительным числом астрофизиков и специалистов в области ядерной физики и физики взрыва. Согласно модели «горячей Вселенной», Я.Б. Зельдович и П.Д. Новиков (1982) считают, что в первые моменты после «взрыва» при очень высоких температурах не только молекулы и атомы, но даже их ядра еще не могли существовать. Вместо атомов плазмообразная среда представляла собой смесь фотонов, нейтрино и некоторых других элементарных частиц. Лишь когда после «взрыва» температура упала до 10^{11} К, в плазме кроме ранее возникших фотонов, нейтрино, электронов, позитро-

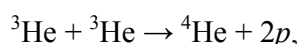
нов образовалось большое количество протонов и нейтронов с соотношением 5 : 1. Дальнейшее падение температуры обеспечило возможность протекания следующих первичных реакций термоядерного синтеза, которые представляют собой *p-p*-цикл:



где *p* – протон, *n* – нейтрон, D – дейтерий. Часть нейтронов быстро захватывается протонами в реакции



К образованию ядер ${}^4\text{He}$ приводит реакция



замыкающая цикл. Последняя реакция имеет существенно меньшую скорость протекания, чем предыдущие реакции, обусловленную вчетверо большим кулоновским барьером (Богданкевич О.В., 2002). Таким образом, как показали расчеты физиков-теоретиков, первые несколько минут расширения Вселенной и были временем образования ядер, т. е. временем нуклеосинтеза, когда образовались ядра водорода, дейтерия и гелия. Уже в это время создались условия для возникновения сгустков вещества, из которых сформируются будущие звезды.

Идеи Г.А. Гамова были развиты в так называемой теории нейтронного захвата, согласно которой элементы возникли в определенный этап космического развития материи в результате неравновесных ядерных процессов. Первыми образовались легкие ядра, и их число прогрессивно возрастало. Затем, когда температура среды опустилась до 10^9 - 10^{10} К, начался захват ядрами нейтронов, сопровождаемый β -распадом, что снижало избыток энергии ядра (Барабанов В.Ф., 1985). Эта теория во многом согласуется с общей эмпирически установленной распространенностью элементов в природе, но совершенно не применима к объяснению происхождения изотопов легких элементов. Возникшая проблема «провала масс» – отсутствия в природе ядер с массовыми числами 5 и 8, а также низкая распространенность атомов лития, бериллия и бора не позволяет считать эту теорию полностью верной. Элементы тяжелее He не синтезируются в сколько-нибудь заметных количествах из-за того, что в природе не существует стабильных ядер с массовыми числами 5 и 8. Как было установлено, ядра ${}^5_2\text{He}$, ${}^5_3\text{Li}$ и ${}^8_4\text{Be}$ очень неустойчивые и быстро распадаются. Поэтому следует принять лишь некоторые существенные черты этих теорий, которые должны сохраняться в будущих более детально разработанных. Единственной теорией происхождения элементов, способной претендовать на некоторый успех, является теория образования элементов при различных ядерных реакциях, протекающих внутри звезд (Аллер Л., 1963).

Существенный перелом в решении проблемы образования химических элементов начался с 1952 г., когда американские физики У. Фаулер, Э. Салпетер, А. Камерон и английские астрофизики Ф. Хойл, Дж. Бербидж

и М. Бербидж предложили теорию синтеза химических элементов в звездах. Эта теория согласуется и с нынешними научными представлениями. В соответствии с ней практически все химические элементы образовались и образуются в результате процессов, происходящих в недрах звезд на всех стадиях их развития, что приводит к эволюционным изменениям их состояния (Рыжов В.Н., 1998). На основе данных о распространенности химических элементов в природе ученые пришли к выводу, что наиболее вероятным источником большинства ядер являются последовательности дискретных ядерных процессов, протекающих в недрах звезд, то есть отдельных групп ядерных реакций. Дж. Бербидж, М. Бербидж, У. Фаулер и Ф. Хойл (1957) предложили восемь типов ядерных процессов, протекание которых обеспечивает синтез всех химических элементов.

1. Выгорание Н в результате реакций *p-p*-цикла или углеродно-азотного цикла. При обоих процессах Н преобразуется в He. Эти процессы требуют температуры порядка $8 \cdot 10^6$ К.

2. Выгорание He по реакции $3^4\text{He} \rightarrow ^{12}\text{C}$. При последующем добавлении к ^{12}C α -частиц образуются ^{16}O и ^{20}Ne . Этот процесс требует более высокой температуры.

3. Процесс с участием вновь образованных α -частиц, приводящий к образованию из ядер Ne^{20} последовательно $^{24}\text{Mg} \rightarrow ^{28}\text{Si} \rightarrow ^{32}\text{S} \rightarrow ^{36}\text{Cl} \rightarrow ^{40}\text{Ca} \rightarrow ^{44}\text{Sc} \rightarrow ^{48}\text{Ti}$. В этих превращениях требуется еще более высокая температура ($\sim 16 \cdot 10^8$ К).

4. Равновесный процесс (*e*-процесс), который образует элементы в области «железного пика». Этот равновесный процесс происходит при $4 \cdot 10^9$ К.

5. *s*-Процесс (slow — медленный), являющийся цепной реакцией с захватом нейтронов. Он протекает достаточно медленно, для того чтобы некоторое число *p*-активных ядер успело распасться, прежде чем произойдет очередной захват нейтрона. В этом процессе образуются ядра до ^{209}Bi .

6. *r*-Процесс (rapid — быстрый) — быстро (менее 100 с) протекающая цепная реакция с захватом нейтронов, при которой образуются ядра U, Th, Np, Pu вплоть до Lr.

7. *p*-Процесс. В его результате образуются некоторые редкие тяжелые изотопы, богатые протонами. Он протекает при высоких температурах ($\sim 10^9$ К) в реакциях с уже существующими тяжелыми изотопами.

8. *x*-Процесс, необходимый для образования ядер дейтерия, Li, Be и B, крайне неустойчивых в условиях звездных недр.

При решении проблемы происхождения химических элементов весьма важно в первую очередь рассмотреть некоторые данные о содержании изотопов атомов и нуклидов в Солнечной системе, звездах и газовых туманностях. Для Земли, метеоритов и Луны содержание элементов определяется непосредственно, хотя и для этих объектов имеются определенные ограничения и трудности. Метеориты, летящие через атмосферу Земли, теряют часть своего вещества, поэтому элементный анализ исследуемых объектов оказывается недостаточно полным. Химический состав планет Солнечной системы менее известен. Сведения о нем основываются в большинстве случаев на величине средней плотности вещества планет. Содержание химических элементов на Солнце, в звездах и газовых межзвездных туманностях

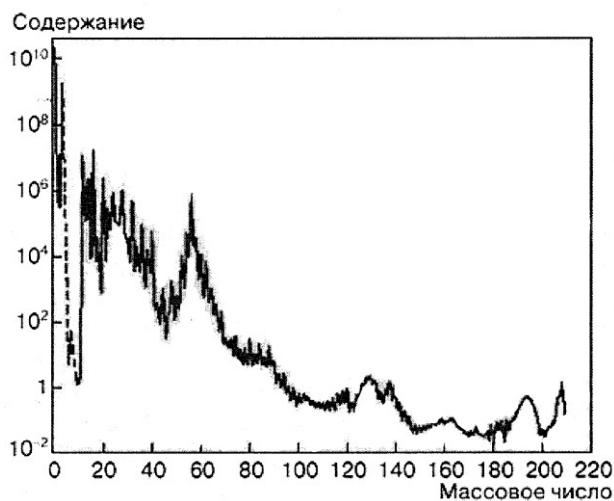
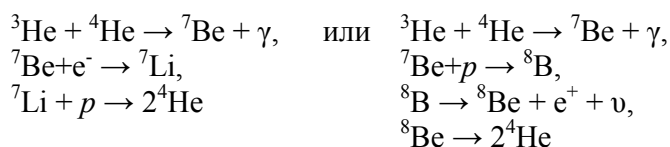


Рис. 1. Распространенность нуклидов в первичной солнечной туманности по отношению к содержанию кремния, принятого за 10^6 .

ние, что в хорошем приближении относительное содержание их согласуется с содержанием элементов для Земли и метеоритов, хотя есть и различия в деталях. Имеется явное расхождение в количестве легких элементов Li и Be, которых в Земле и метеоритах гораздо больше, чем в Солнце. Ядра этих атомов легко разрушаются в ядерных реакциях при температуре Солнца. Земля и метеориты, в свою очередь, бедны легкими летучими элементами.

Впервые таблица распространенности элементов была составлена Г. Зюссом и Г. Юри в 1956 г. на основе химического состава земной коры, метеоритов и Солнца. Современные данные о распространенности нуклидов представлены на рисунке 1 графической зависимостью содержания нуклидов от массового числа. График завершается последними устойчивыми изотопами Pb и Bi и иллюстрирует многие особенности, отражающие характерные свойства различных процессов нуклеосинтеза. Среди наиболее заметных особенностей выделяется пик группы железа, содержание элементов в котором на 2-3 порядка выше, чем на сглаженной части. Имеются также небольшие двойные пики вблизи массовых чисел 90, 135, и 200.

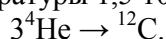
Рассмотрим последовательно и более детально процессы ядерного синтеза, приводящие к образованию химических элементов. Молодая Вселенная состояла в основном из водорода и гелия, который образовался в описанном выше *p-p*-цикле. По мере того, как в звездах накапливаются ядра гелия или в том случае, когда в веществе, из которого образовалась звезда, уже содержатся ядра гелия, возможны другие варианты в последней стадии *p-p*-цикла:



определяют методами спектрального анализа, при этом поддается определению только химический состав атмосферы Солнца и звезд. В спектре Солнца идентифицированы линии более 70 химических элементов. Однако и в атмосферах звезд и Солнца некоторые элементы не удается обнаружить по объективным причинам. Исходя из наблюдаемых данных о распространенности элементов в Солнце, было сделано заключение,

В результате протекания реакций p - p -цикла в звездах выделяется огромная энергия, которая позволяет образовываться более тяжелым элементам в недрах звезд, образовавшихся из газовых скоплений в результате термоядерных процессов. При температурах в $1,5\text{--}2\cdot 10^7$ К (которая оценивается обычно из уравнения состояния Клайперона-Менделеева), характерных для центральных областей большинства звезд вроде Солнца и подобных ему, кулоновский барьер уменьшает скорость реакций He–He почти на 8–9 порядков (рис. 2).

Малая проницаемость барьера стабилизирует цикл, который в противном случае имел бы взрывной характер, как в водородной бомбе. Если же по какой-либо причине температура внутри звезды резко увеличивается, например, в результате гравитационного коллапса, до нескольких миллиардов градусов, то стабильность циклов резко нарушается, т. к. проницаемость кулоновского барьера увеличивается на много порядков и становятся возможными термоядерные реакции не только с участием водорода и гелия, но и с участием более тяжелых атомов (Богданкевич О.В., 2002). Дальнейшее утяжеление легких ядер происходит в результате процессов, объяснение которым впервые в 1938 г. дал известный немецкий физик-теоретик Ханс Альбрехт Бете, которому позже, в 1967 г., была присуждена Нобелевская премия за работы по физике ядерных реакций и, в частности, за объяснение механизма термоядерных реакций. Им был предложен углеродно-азотный цикл ядерных реакций, который также называют циклом Бете. Этот цикл предусматривает наличие углерода внутри звезд, который может образоваться в результате редких тройных столкновений ядер гелия при достижении в ядре звезды температуры $1,5\cdot 10^8$ К и плотности $5\cdot 10^4$ г/см³:



Еще до экспериментального обнаружения возбужденного состояния ядра ¹²C Ф. Хойл из чисто астрофизических соображений

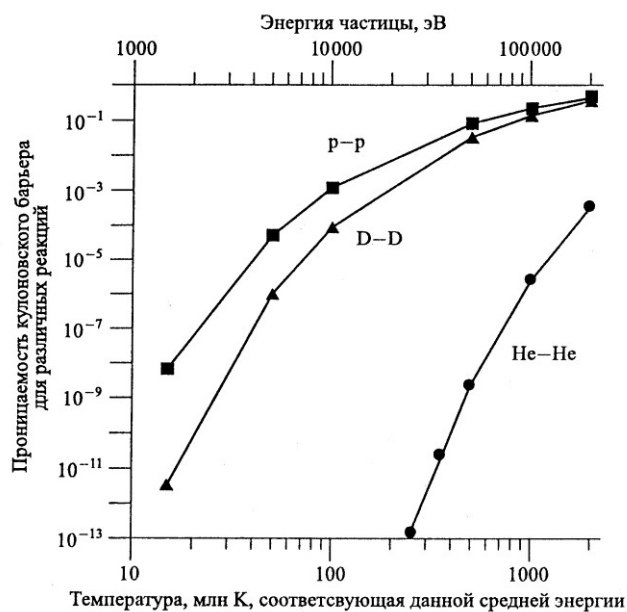


Рис 2. График зависимости уровня кулоновского барьера от температуры

показал, что для образования углерода в процессе горения гелия должно существовать его возбужденное состояние вблизи порога распада на ⁸Be и ⁴He. Несмотря на то, что ядро ⁸Be, образующееся из двух ядер гелия, нестабильно ($t \sim 10^{-16}$ с), оно успевает провзаимодействовать с ядром ⁴He. Это взаимодействие является резонансным и эффективное

сечение σ достаточно велико благодаря тому, что энергия второго возбужденного состояния $^{12}\text{C}^{**}$ соответствует 7,65 МэВ и близка к энергии порога распада на нуклиды ^8Be и ^4He , равной 7,37 МэВ.

Углеродный цикл Бете включает несколько последовательных реакций присоединения протона и β -распадов нестабильных изотопов, которые могут происходить при значительно более высоких температурах, чем при p - p -цикле (рис. 3, Тейлер Р.Дж., 1975).

Эта циклическая реакция протекает примерно за 337 млн. лет, в кото-

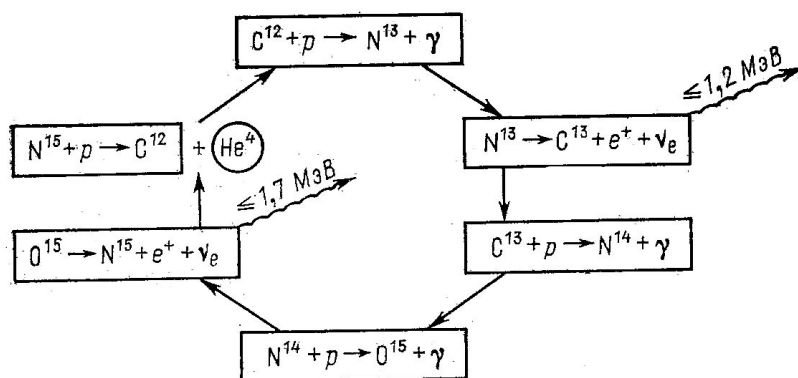
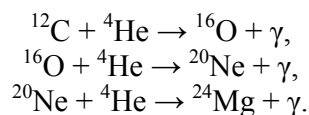
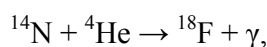


Рис. 3. Термоядерные реакции углеродно-азотного цикла – «цикл Бете».

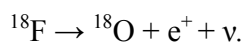
ром изотоп ^{12}C является как бы катализатором, а основным продуктом является ядро ^4He , образуемое из четырех протонов. На этой же стадии развития звезды, кроме углеродно-азотного цикла, возможно протекание других реакций, известных под названием неонов-натриевого цикла, он полностью аналогичен циклу Бете, только катализатором реакции является ядро ^{20}Ne . Образовавшееся ядро углерода может захватывать ядра гелия, образуя при этом более тяжелые элементы вплоть до ^{24}Mg .



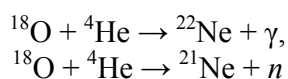
Процесс горения гелия сопровождается многими другими реакциями с образованием различных нуклидов. Например, радиоактивный изотоп фтора ^{18}F , образующийся в реакции:



в результате позитронного распада превращается в изотоп кислорода

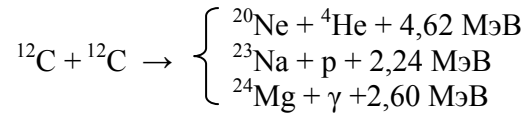


Вслед за образованием ^{18}O последуют реакции

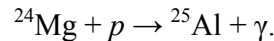


и другие с участием гелия.

Горение гелия приводит к росту звездного ядра, состоящего главным образом из углерода и кислорода, а также неона и магния. При этом ядро окружено слоем, в котором продолжается горение He. Когда температура и плотность звездного ядра становятся достаточно большими ($T \approx 5 \cdot 10^8$ К) в результате гравитационного сжатия, начинается слияние ядер углерода с образованием ядер неона, натрия и магния:

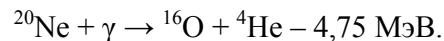


Одновременно с этими реакциями образуются алюминий, кремний и некоторые другие соседние нуклиды в результате захвата образующимися нуклидами высвободившихся протонов, нейтронов и α -частиц. Например, ^{25}Al образуется в результате реакции

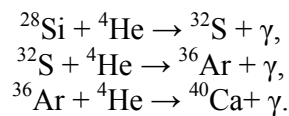


Характер горения углерода сильно зависит от массы звезды. В массивных звездах углерод может загораться и продолжать горение в условиях статического равновесия звезды. В звездах массой всего лишь несколько солнечных масс углерод загорается в условиях вырожденного состояния электронов, если вообще сможет образоваться углеродное ядро (Рыжов В.Н., 1998).

Горение неона характеризуется короткой стадией и заключается в фотодиссоциации ^{20}Ne под действием высокоэнергетических γ -квантов с отрывом α -частицы:

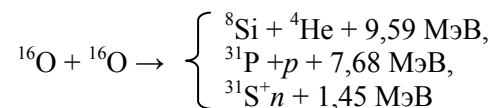


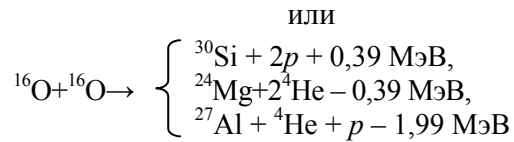
Освободившиеся α -частицы взаимодействуют с неоном и другими ядрами, образуя ^{28}Si , ^{32}S , ^{36}Cl , ^{40}Ca , пока не исчерпается запас неона. Приведем некоторые из возможных реакций:



По мнению О.В. Богданкевича (2002), скорее всего на последней реакции заканчивается нуклеосинтез с участием α -частиц, хотя возможно также образование ^{44}Sc и ^{48}Ti , поскольку для образования элементов с зарядом больше 20 слишком высок кулоновский барьер при всех мыслимых стационарных условиях в недрах звезд. Таким образом, процесс с участием α -частиц приводит к образованию элементов до ^{48}Ti включительно и занимает время $\sim 10^2 - 10^4$ лет (Бербидж Дж., Бербидж М., 1962, Аллер Л., 1963).

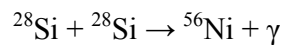
Повышение температуры до 10^9 К обеспечивает возможность осуществления реакции горения кислорода, которая подразумевает слияние двух ядер ^{16}O (Рыжов В.Н., 1998). Эта реакция имеет также несколько каналов:



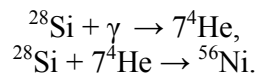


Более тяжелые элементы «группы железа», по мнению Дж. Бербидж и М. Бербидж (1962), синтезируются в результате протекания равновесного процесса (e -процесса), который происходит, когда центральные области звезды сожмутся до плотности 10^4 - 10^9 г/см³ и нагреются до температуры $\sim 3 \cdot 10^9$ К. При этих условиях скорость ядерных процессов сильно возрастает, между ядрами, свободными протонами и нейтронами устанавливается статистическое равновесие и вещество приближается к наиболее устойчивой конфигурации. Химические элементы, входящие в состав ядра звезды, превращаются в так называемую «группу железа» (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), образующую максимум на кривой относительной распространенности элементов, причем значительная доля вещества превращается в ⁵⁶Fe. Эволюция звезды на этой стадии осуществляется очень быстро, увеличение содержания железа и других элементов происходит всего за несколько секунд (Лаврухина А.К., Колесов Г.М., 1962; Аллер Л., 1963).

В.Н. Рыжов (1998) при рассмотрении вопроса образования элементов «железного пика» умалчивает о необходимости протекания равновесного процесса. По его мнению, вслед за стадией горения ¹⁶O по мере роста температуры и плотности следует горение кремния. Фотодиссоциации подвергаются сложные атомные ядра, а освобождающиеся протоны, нейтроны и α -частицы взаимодействуют с не успевшими диссоциировать ядрами и образуют более тяжелые ядра, включая ядра железного пика на кривой распространенности элементов. По его мнению, реакция типа



маловероятна из-за большого кулоновского барьера, поэтому он предлагает эту реакцию символически заменить на следующие:



Затем ядра ⁵⁶Ni в результате двух β -распадов превращаются в ⁵⁶Fe.

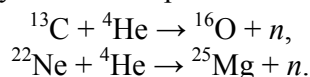
Образование элементов «группы железа», обладающих максимальной удельной энергией связи, является конечной стадией термоядерного синтеза нуклидов в массивных звездах. Последующий синтез в результате присоединения легких ядер ядрами группы железа не имеет места, т. к. этот процесс должен протекать только с поглощением энергии. Видимо, последняя стадия развития звезды, когда в ее ядре накапливается значительное количество элементов группы железа, не может существовать долго, т. к. в центре ее термоядерные реакции угасают. Это состояние звезды называют предсверхновой, предшествующее взрыву звезды вследствие нарушения в ней равновесия. К этому моменту температура в ядре звезды повышается до 4 - $5 \cdot 10^9$ К. Из-за остановки термоядерных реакций нарушается механическое равновесие образовавшегося железного ядра и начинается гравитационное сжатие,

которое происходит катастрофически. Характерное время этого процесса, или гравитационного коллапса, порядка 1 секунды. В результате резкого увеличения температуры в оболочке сжимающейся звезды происходят термоядерные реакции горения оставшихся в ней H, He, C и O.

Выделение огромной энергии, в 10^{16} - 10^{18} раз большей, чем энергия, излучаемая Солнцем за 1 секунду, приводит к чудовищному взрыву и разлету вещества звезды. Это явление называется сверхновой. При взрыве сверхновой происходит ускорение частиц до энергий 10^{20} - 10^{21} эВ, что значительно превосходит возможности современных ускорителей элементарных частиц. Именно в таких условиях происходит синтез сверхтяжелых атомных ядер (Барабанов В.Ф., 1985; Рыжов В.Н., 1998)).

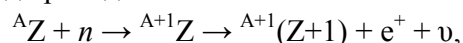
Таким образом, по мнению большинства астрофизиков, подавляющая часть тяжелых элементов образовалась во Вселенной в результате взрывов новых или сверхновых звезд. Элементы тяжелее железа образуются путем захвата нейтронов более легкими элементами, например, самим железом. Поэтому для синтеза тяжелых элементов необходимо присутствие в среде достаточного количества свободных нейтронов. Еще в 1957 г. М. Бербидж и Дж. Бербидж, У. Фаулер и Ф. Хойл показали, что захват нейтронов может осуществляться в результате двух принципиально разных *s*- и *r*-процессов. По мнению вышеназванных авторов и В.Н. Рыжова (1998), *s*-процесс может происходить в недрах звезды до ее взрыва. Зельдович Я.Б. и Новиков И.Н. (1982) склоняются к точке зрения, согласно которой он осуществляется во время взрыва звезды.

Для протекания *s*-процесса (slow – медленный) имеются две предпочтительные реакции, в результате которых освобождается нейтрон:



s-Процесс представляет собой медленный захват нейтронов, при котором образующиеся неустойчивые ядра испытывают β -распад прежде, чем успеют присоединить следующий нейтрон. Время захвата нейтронов в *s*-процессе оценивают на основе так называемого теплового характерного времени, которое определяется приблизительно отношением гравитационной энергии звезды к ее светимости. Для всех нормальных звезд это время больше 10^4 лет, поэтому можно заключить, что *s*-процесс идет в недрах звезд на заключительных стадиях их эволюции. Завершаются цепочки превращений *s*-процесса на изотопах свинца ${}^{208}\text{Pb}$ и висмута ${}^{209}\text{Bi}$, т. к. последующие нуклиды ${}^{210}\text{Po}$ и ${}^{211}\text{Po}$ претерпевают α -распад с периодом полураспада 138 суток и 0,5 с соответственно, превращаясь в свинец (Рыжов В.Н., 1998).

Я.М. Крамаровский и В.П. Чечев (1987) считают, что источниками нейтронов являются взрывы звезд. По их мнению, *s*-процесс происходит в разлетающемся веществе сверхновой, где потоки нейтронов бомбардируют ядра ранее образовавшихся элементов. Захват нейтронов ядрами происходит до образования изотопов, неустойчивых по отношению к распаду, и последующий распад приводит к появлению более высокозарядного ядра:



где *A* – атомная масса, *Z* – заряд ядра.

Тяжелые и сверхтяжелые элементы, находящиеся в таблице Д.И. Менделеева за Bi , образуются в результате r -процесса (*rapid* – быстрый). Начальными зародышевыми ядрами в r -процессе являются, так же как и для s -процесса, ядра группы железа. В этом процессе ядро должно быстро последовательно захватить много нейтронов, прежде чем произойдет его β -распад. Ядра захватывают нейтроны в реакциях (n, γ) , и захваты продолжаются до тех пор, пока скорость реакции (n, γ) не уравнивается со скоростью реакции выбивания нейтрона под действием γ -фотона (либо скоростью β -распада). После этого ядро «ждет», пока произойдет β -распад, что позволит ему снова захватить нейтроны. Такой процесс может осуществляться при соответствующей концентрации нейтронов и при требуемых параметрах сечений реакции (n, γ) и скоростей β -распадов.

Возможными астрофизическими условиями протекания r -процесса считаются механизмы, являющиеся следствием взрывов сверхновых, т. к. реакции быстрого захвата нейтронов в стационарных звездах невозможны. Распространяющаяся ударная волна в сверхновой инициирует интенсивное протекание ядерных реакций с выделением нейтронов либо в гелиевом слое, либо в углерод-неоновом слое. Однако недостаток этих механизмов состоит в том, что реальные модели сверхновых, по-видимому, не могут создать достаточного количества нейтронов, чтобы получить полную картину распространенности r -ядер. Окончание r -процесса прерывается спонтанным делением сверхтяжелых ядер, поскольку для ядер с большим массовым числом спонтанное деление будет происходить быстрее, чем β -распад. При этом продукты деления сверхтяжелых ядер вновь становятся зародышевыми ядрами для дальнейшего протекания r -процесса. Согласно расчетам, трек r -процесса может доходить до ядер, содержащих 184 нейтрона.

Для образования редких, богатых протонами ядер необходимо протекание p -процесса, который осуществляется путем захвата ядром протонов или позитронов, т. к. ни одним процессом нейтронного захвата эти ядра не могут быть созданы. К таким ядрам следует в первую очередь отнести изотопы олова ^{111}Sn , ^{112}Sn и ^{115}Sn . Однако физические модели условий протекания p -процесса в звездах остаются пока в большей степени неоднозначными по сравнению с процессами захвата нейтронов (Лаврухина А.К., Колесов Г.М., 1962).

Известно, что легкие нуклиды ^6Li , ^7Li , ^9Be , ^{10}B и ^{11}B характеризуются более низкой распространенностью и стабильностью по отношению к He , C , N , O и не могут образоваться в процессе обычного нуклеосинтеза в недрах звезд, т. к. они легко разрушаются. На сегодняшний день общепризнанной гипотезой образования легких ядер являются реакции скалывания (x -процесс) – реакции деления ядер C , N , O при столкновении с ядрами H и He либо в космических лучах, либо космических лучей с атомами межзвездных газовых облаков. Космические лучи – это поток заряженных частиц, включая ядра ряда атомов достаточно большой энергии, которые заполняют пространство Галактики. Считается, что основным источником космических лучей являются взрывы сверхновых звезд. В космических лучах содержание Li , Be , B приблизительно на пять порядков больше, чем в звездах. Это указывает на то, что в них имеют место реакции скалыва-

ния. Таким образом, взрыв сверхновой – это важнейший механизм обогащения межзвездной среды элементами от лития до самых тяжелых.

Образование химических элементов, за исключением водорода и большей части гелия, из которых сформировалась Солнечная система, произошло в звездах предшествующего Солнцу поколения. Есть основания полагать на основе наблюдения продуктов распада исчезнувших короткоживущих изотопов в метеоритах, что Солнечная система образовалась из газопылевого облака – остатка сверхновых ОВ-ассоциаций – группировки горячих массивных звезд спектральных классов О и В и имеющих сравнительно короткое время жизни. Эти звезды прошли все этапы звездного нуклеосинтеза и взорвались.

Схема происхождения элементов, предложенная Дж. Бербидж, М. Бербидж, У. Фаулер и Ф. Хойл (1957), в общем подтверждается эмпирическими данными, хотя остаются проблемы, которые требуют дальнейшего изучения. До сих пор не обнаружены объекты, химический состав которых совпадал бы с первичным, то есть объекты, состоящие только из Н и He. В самых старых звездах Галактики содержание металлов на три-четыре порядка ниже современного, но не нулевое. В квазарах, которые считаются зародышами галактик и которые образовались вскоре после начала расширения Вселенной, уже есть углерод, азот и другие элементы, и их содержания близки к современным в нашей Галактике.

Процесс образования элементов в звездах непрерывно происходит и в наши дни и является основой эволюции вещества во Вселенной. Гибель звезд в результате взрыва (вспышки сверхновых звезд), что также является одним из процессов создания элементов, – приводит к рассеиванию звездного вещества в космосе. Там оно через некоторое время становится исходным материалом для образования новых звезд. Такие звезды уже в начале развития содержат все элементы. Однако и в них преобладает основное вещество космоса — водород (Воронков М.В., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я., 1978).

Итак, за последние десятилетия получено достаточно много данных для познания удивительной картины астрофизического нуклеосинтеза. Хотя многие эпизоды еще не закончены, некоторые, может, даже окажутся неверными, но в общих чертах она весьма убедительна.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Неволью зародилась мысль о том, что между массой и химическими свойствами элементов необходимо должна быть связь. А так как масса вещества, хотя и не абсолютная, а лишь относительная, выражается окончательно в виде весов атомов, то надо было искать функциональное соответствие между индивидуальными свойствами элементов и их атомными весами.

Д.И. Менделеев, 1869

Классификация (лат.: classis – разряд, класс и facio – делаю, раскладываю) – система соподчиненных понятий (классов объектов) какой-либо области знания или деятельности человека, часто представляемая в виде различных по форме схем (таблиц) и используемая как средство для установления связей между этими понятиями или классами объектов, а также для точной ориентировки в многообразии понятий или соответствующих объектов.

Б.В. Якушкин, 1973

Химический элемент – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядер и одинаковым числом электронов в оболочке. Атомное ядро состоит из протонов, число которых равно атомному номеру элемента, и нейтронов, число которых может быть различным. Атомы, имеющие одинаковый заряд ядер, но различное число нейтронов, называют изотопами. На заре своей истории человек не знал об их существовании. Но с развитием цивилизации постепенно открывались все новые и новые элементы. В середине XIX в., когда было уже известно около 60 элементов, возникла необходимость в их систематике. Эту задачу решали многие ученые, в том числе Г.И. Гесс, И.В. Деберейнер, Ж.–Б.А. Дюма, Д.И. Менделеев, Л. Мейер, Д.А. Ньюлендс, У. Одлинг, А.Э. Шанкуртуа. В основу классификации закладывались различные признаки. Например, немецкий ученый И. Деберейнер еще в 1829 г. установил, что элементы со сходными химическими свойствами могут быть сгруппированы по три: скажем, литий, натрий и калий или хлор, бром и иод. Такие группы И.В. Деберейнер назвал триадами (Петрянов И.В., 1973). В 1849 г. систематикой элементов заинтересовался российский химик Г.И. Гесс. В своем учебнике «Основания чистой химии» он рассматривал четыре группы элементов-неметаллов, имеющих сходные химические свойства:

иод	теллур	углерод	азот
бром	селен	бор	фосфор
хлор	сера	кремний	мышьяк
фтор	кислород		

Г.И. Гесс писал: «Эта классификация еще очень далека от того, чтобы быть естественной, но она все-таки соединяет элементы в группы весьма сходные, и с расширением наших сведений она может усовершенствоваться». Следующий шаг сделал французский химик Бегие де Шанкуртуа. Систему элементов он представлял себе в виде спиральной линии на поверхно-

сти цилиндра. На каждом витке по 16 элементов. Сходные элементы располагались друг под другом на образующей цилиндра. Но никто из ученых и не обратил внимания на работу Б. де Шанкуртуа. Английский химик Д. Ньюлендс в 1866 г. предложил так называемый закон октав. Он считал, что все в мире подчиняется общей гармонии. И в химии, и в музыке она должна быть единой. Поэтому свойства химических элементов, расположенных по возрастанию атомной массы, должны повторяться через каждые семь элементов, так же как в музыкальной гамме сходные ноты чередуются в октаве через каждые семь нот. По закону октав, однако, оказывались сходными такие совершенно различные элементы, как углерод и ртуть. Когда Д. Ньюлендс доложил о своей работе на заседании Лондонского химического общества, один из присутствующих не без сарказма спросил, не пробовал ли уважаемый докладчик расположить элементы в алфавитном порядке и не обнаружил ли он и при этом какую-нибудь закономерность. Ближе других к истине оказался, пожалуй, немецкий химик Л. Мейер. В 1868 г. он предложил таблицу, в которой все известные химические элементы были разбиты на шесть групп, согласно их валентности. Но никто из этих славных химиков, много сделавших для подготовки периодического закона, и не подозревал, что в их знаниях о природе элементов есть «пустые места», открыть Великий закон они не могли. Это оказалось под силу только гению Менделеева (Петрянов И.В., 1973).

В 1869 г. наш соотечественник Д.И. Менделеев создал наиболее совершенную естественную классификацию химических элементов, раскрывающую их взаимосвязь и показывающую изменение их свойств в зависимости от атомного номера. Согласно этой классификации, по своим свойствам химические элементы делятся на металлы и неметаллы, причем созданная им периодическая система позволяет провести границу между ними. Для химических свойств металлов наиболее характерна проявляемая ими при химических реакциях способность отдавать внешние электроны и образовывать катионы; для неметаллов – способность присоединять электроны и образовывать анионы. Установив связь свойств элементов с их атомной массой, Д.И. Менделеев сформулировал периодический закон, позволивший, наряду со всем прочим, предсказать наличие в природе новых, еще неизвестных элементов, но уже с известными свойствами. Именно поэтому периодическая система Д.И. Менделеева является универсальной с точки зрения химии и физики. Вместе с тем она не в полной мере отвечает потребностям геохимии и биологии. Ведь место элемента в геохимической среде и живом организме определяется не только его химическими свойствами. В связи с этим в каждой области знаний разрабатываются классификации химических элементов, отвечающих их специфическим потребностям.

В геохимии широкое применение получила «геохимическая классификация элементов» выдающегося норвежского ученого В.М. Гольдшмидта. В 1923 г. совместно с И. Ноддак и В. Ноддаком он систематически исследовал содержание различных элементов в сульфидной, силикатной и газовой фазах при выплавке руды в доменной печи. При этом выяснилось, что все элементы довольно-таки четко распределяются на близкие по свойствам к железу (siderофильные), к меди (халькофильные); к элемен-

там, образующим земные силикатные породы (литофильные) и к тем, что составляют земную атмосферу (атмофильные). В последующие 30 лет В.М. Гольдшмидт (1938) совершенствовал свою классификацию и, в конечном итоге, она получила вид, изображенный в таблице 1.

Таблица 1. Геохимическая классификация элементов

Сидерофильные	Халькофильные						Литофильные						Атмофильные		
	метеориты			кора											
C P Fe	P S V	S Fe Co	Li Be B O F	H C N											
Co Ni Ge	Cr Mn Cu	Ni Cu Zn	Na Mg Al Si Cl	O Cl Br											
Mo Ru Rh	Zn As Se	Ga As Se	K Ca Sc Ti V	I	Инертные газы										
Pd Sn Ta	Ag Cd Te	Mo Rh Pd	Cr Mn Br Rb Sr												
Re Os Ir		Ag Cd In	Y Zr Nb I Cs												
Pt Au		Sb Te Hg	Ba La Hf Ta W												
		Tl Pb Bi	Th U Редкие земли												

В приведенной геохимической классификации некоторые элементы принадлежат нескольким группам, поэтому В.М. Гольдшмидт (1938) предположил, что их поведение в той или иной ситуации зависит от относительной распространенности железа, серы и кислорода. Например, при обилии железа, подобно тому, как это бывает в метеоритах, никель и кобальт являются сидерофильными (концентрируются в железной фазе метеоритов), тогда как хром становится халькофильным и присоединяется к сульфидной составляющей. В земной коре железо по сравнению с общим количеством кислорода и серы распространено не столь широко. В этом случае никель и кобальт становятся халькофильными и ассоциируют с серой, в то время как хром приобретает литофильный характер и тяготеет к кислороду. Распределение любого металла (М) в той или иной среде будет зависеть от относительной стабильности силиката железа, сульфида железа, М-силиката и М-сульфида (Броунлоу А.Х., 1984). В геохимической классификации учтено и строение атомов: атмофилы имеют атомы с 8-электронной оболочкой (благородные газы), литофилы образуют ионы с 8-электронной оболочкой, халькофилы имеют ионы с 18-электронной оболочкой, а ионы сидерофилов – 8-18-электронную оболочку (Перельман А.И., 1989). Составляя график атомных объемов химических элементов, М.А. Эльяшевич и Р.А. Штейман (1970) заметили связь их положения с распространением в геохимической среде (рис. 4).

В настоящее время геохимии все химические элементы делят на 4 группы: литофильные, сидерофильные, халькофильные и атмофильные.

Литофильные элементы – это элементы горных пород. На кривой атомных объемов они располагаются на вершинах и нисходящих участках. В их число входят 55 элементов: O, Si, Al, Ti, B, C, все щелочные и щелочноземельные металлы, галогены и многие другие редкие элементы. Литофильные элементы слагают около 93 % массы всей земной коры и около 97 % солевого состава вод океанов – продуктов выветривания горных пород, растворенных в воде.

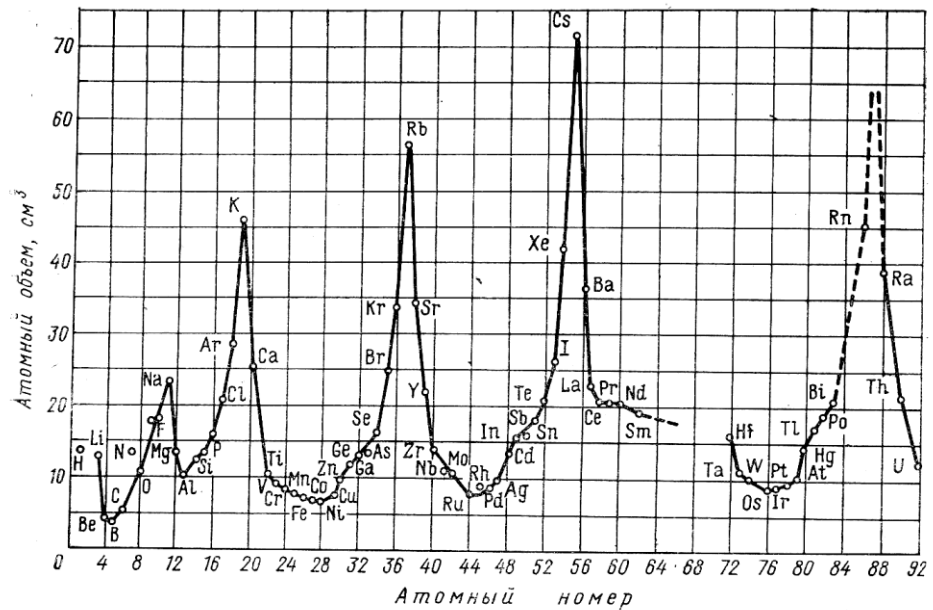


Рис. 4. Геохимическая таблица элементов, расположенных на кривой атомных объемов

Сидерофильные элементы – группа переходных химических элементов, относящихся в основном к VII группе (3d-5d) периодической системы элементов (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) и некоторые соседние элементы (Mo, Re); иногда к сидерофильным элементам относят также Au, P, As, C, Ge, Ga, Sn, Sb, Cu. Эти элементы занимают минимумы кривой атомных объемов. В земной коре они встречаются либо в самородном состоянии (платина самородная, осмистый иридий), либо в соединениях низших валентностей. Сидерофильные элементы обнаруживают специфическое химическое сродство к мышьяку (арсениды Pt, Co, Ni, Fe), несколько меньше – к сере (главным образом, Mo и Re, а также Pd, подчиненные количества Fe, Co, Ru, Pt).

Халькофильные элементы – химические элементы сульфидных руд. В их число входят 19 элементов: S, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Ag, Cd, Ln, Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Pd. Металлы, входящие в группу халькофильных элементов, обладают специфическим сродством к S, Se, Te. Они располагаются на восходящих участках кривой атомных объемов. Все халькофильные элементы составляют только 0,046 % массы земной коры, но благодаря способности накапливаться в определенных условиях, они образуют рудные месторождения, главным образом, гидротермальные жильные. Сульфиды Cu, Pb, Zn и частично серебро в осадочных породах образуют стратиформные (пластовые) рудные залежи.

Атмофильные элементы – типичные для атмосферы Земли химические элементы: H, N, Ge, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn. Кислород, слагающий 47 % литосферы, принадлежит как к литофильным элементам, так и к атмофильным. На кривой атомных объемов атмофильные элементы располагаются на восходящих ветвях.

Для выявления задач, сопряженных с охраной окружающей среды и здоровьем человека, очень важно знать в деталях биохимическое поведе-

ние элементов. Классификация элементов по их токсичности была предложена в 1974 г. Дж.М. Вудом и получила распространение в основном у экологов и гидробиологов (табл. 2).

Таблица 2. Классификация элементов по их токсичности*

Некритические			Очень токсичные и относительно распространенные			Токсичные, но очень плохо растворимые или очень редкие	
Na	C	F	Be	As	Pt	Ti	Ga
K	P	Li	Co	Se	Au	Hf	La
Mg	Fe	Rb	Ni	Te	Hg	Zr	Os
Ca	S	Sr	Cu	Rd	Pb	W	Rh
H	Cl	Al	Zn	Ag	Sb	Nb	Zr
O	Br	Si	Sn	Ca	Bi	Ta	Ru
N						Re	Ba

* Элементами, отсутствующими в этой таблице, не следует пренебрегать в конкретной обстановке. Например, йод и марганец — важные элементы, но они должны быть отнесены к нескольким категориям этой классификации.

Дж.М. Вуд разделил химические элементы на 3 группы: некритические; очень токсичные и относительно распространенные; токсичные, но очень плохо растворимые или очень редкие.

Некритические элементы — элементы, входящие в состав живых организмов. При этом надо отметить, что значительное отклонение от нормы в содержании любого из элементов вызывает нарушение метаболизма.

Очень токсичные и относительно распространенные элементы — это элементы, чьи природные циклы еще нуждаются в более тщательном изучении с точки зрения экологии, и к которым необходимо относиться с осторожностью.

Токсичные, но очень плохо растворимые или очень редкие — то же, что и очень токсичные и относительно распространенные элементы, но из-за малой распространенности еще не достаточно изучены.

В основу классификации элементов В.В. Агеев и А.И. Подколзин (2001) также положили их токсичность для растений. Они делят химические элементы на три группы: очень фитотоксичные, умереннотоксичные и слаботоксичные. К очень фитотоксичным элементам они относят те, которые оказывают вредное действие на тест-организмы при концентрациях в растворе до 1 мг/л. К таким элементам относятся Ag^+ , Be^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} и, вероятно, Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и CrO_4^{2-} . К умереннотоксичным — элементы, которые оказывают ингибирующее действие при концентрациях от 1 до 100 мг/л. Эта группа включает арсенаты, бораты, хлораты, перманганаты, молибдаты, селенаты, а также ионы As, Se, Al, Ba, Cd, Cr, Fe, Mn, Zn и др. К слаботоксичным — те, которые редко оказывают отрицательный эффект при уровнях более 1800 мг/л: Cl^- , Br^- , I^- , Mg^{2+} , K^+ , Rb^+ , Sr^{2+} , Li^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Органический и неорганический мир по набору химических элементов отличаются незначительно, поскольку неживая природаставляет исходный материал для построения молекул живого организма. В животном организме, согласно данным пламенной фотометрии, обнаружен 81 элемент. Какие из них являются жизненно необходимыми, а какие попали случайно с пищей, водой и

воздухом, – до сих пор окончательно не выяснено. Однако именно по этому параметру классифицируются химические элементы биологии.

В настоящее время существует множество классификаций элементов по их отношению к живым организмам. Их делят, согласно списка А.В. Бгатова (1999), на биогенные и абиогенные; на макро-, микро- и ультрамикрорэлементы; на ятрогенные (нужные, но вредящие), эссенциальные (жизненно важные), условно эссенциальные; на токсичные и условно токсичные. Часто исследователи оперируют понятием органогенные элементы. Здесь следует отметить, что деление элементов по их содержанию в организме на макро-, микро- и ультрамикрорэлементы используется давно. И если относительно водорода, кислорода, углерода, азота, калия, кальция, фосфора разногласий, в общем, нет и все считают их макроэлементами, то остальные относятся разными исследователями не всегда к одной группе. Особенно часто это наблюдается в отношении серы, кремния, магния, железа и некоторых других. Связано это, главным образом, с выборкой живых организмов для анализа при определении кларков, т. к. их химический состав определяется не только видом, но и местом обитания.

Школа В.И. Вернадского различает макроэлементы, встречающиеся в организмах в количествах от 10^0 до 10^{-2} %, микроэлементы, содержащиеся в пределах от 10^{-3} до 10^{-5} %, и ультрамикрорэлементы, встречающиеся в количестве $<10^{-5}$ %.

И.К. Проскурина (2001) делит химические элементы по количественному содержанию в организме человека и животных на 4 группы: 1) макробиогенные элементы (главные): кислород, углерод, азот, водород; их содержание в организме составляет примерно 1 %; 2) олигобиогенные элементы, доля которых от 0,1 до 1,0 %; к ним относятся кальций, фосфор, калий, хлор, сера, магний, железо; 3) микробиогенные элементы, содержание которых ниже 0,01 % (цинк, марганец, кобальт, медь, бром, йод, молибден); 4) ультрамикробиогенные элементы, концентрация которых в организме не превышает 0,000001 %; к ним относятся литий, кремний, олово, кадмий, селен, титан, ванадий, хром, никель, ртуть, золото и многие другие.

Интересный подход к классификации химических элементов предложил А.В. Бгатов (1999). Элементный состав современных организмов складывался под воздействием двух процессов. С одной стороны, это эволюция состава гидро- и литосферы, характеризующаяся постоянным сдвигом соотношения химических элементов из-за выщелачивания и вулканической деятельности. С другой стороны, – это «необходимое» для организма генетическое контролирование уже имеющихся внутри него на том или ином этапе соотношений. Известно, что химический состав гидро- и литосферы претерпел существенные изменения с момента зарождения жизни и до наших дней, что непременно нашло отражение в живых организмах. В связи с этим А.В. Бгатов (1999) считает, что лишь изучив прошлое организмов, их эволюцию и адаптацию к меняющейся геохимической среде обитания, вымирание и расцвет отдельных видов, родов и семейств растений и животных, мы сможем грамотно ориентироваться в настоящем, решать актуальные проблемы медицины, экологии и проблемы, сопряженные с ними. С этих позиций им была предложена биогенная классификация химических элементов (табл. 3).

Таблица 3. Биогенная классификация химических элементов

Тип	Группа	Название	Примечание
Биогенные	Первозлементы	Водород, углерод, кислород, азот	Каркасные элементы органических молекул, возникших еще в докембрии. Составляющие большинства аминокислот.
		Фосфор, сера	Непременные участники белковых молекул, ДНК и РНК. Создатели первичной, доклеточной жизни.
	Макроэлементы	Калий, натрий, кальций, магний, хлор, кремний	Элементы буферной системы первых одноклеточных организмов и клеточного потенциала. Первые элементы скелетного аппарата простейших организмов.
	Эссенциальные микроэлементы	Железо, медь, цинк, марганец, хром, селен, молибден, кобальт, йод, фтор	Включились в метаболизм с возникновением кровеносной системы. Участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Составляющие коферментов организма.
	Условно эссенциальные микроэлементы	Мышьяк, бром, литий, никель, ванадий, кадмий, свинец	Узкоспециализированная группа элементов, «работающая» не у всех видов организмов. Некоторые входят в состав коферментов.
	Брэйи-элементы	Золото, олово, таллий, теллур, германий, галлий	Предположительно, участвуют в проводимости импульсов головного мозга млекопитающих. Очевидно, включились в метаболизм в четвертичном периоде.
Абиогенные	Нейтральные	Алюминий, титан, рубидий	Не заняли своего места в метаболизме животных из-за слабой реакционной способности, несмотря на широкую распространенность в литосфере.
	Конкуренты	Барий, стронций, цезий	Участвовали в метаболизме морских форм организмов, что и определило их дальнейшую конкуренцию в метаболизме сухопутных видов (ведущую к патологии).
	Агрессивные	Ртуть, бериллий, осмий, висмут	Элементы поздней вулканической деятельности. В связи с тем, что не нашли места в метаболизме организмов, вредны в малых дозах.

В основу классификации положен эволюционно-генетический подход к изучению спектра химических элементов, участвующих в метаболизме человека и высших млекопитающих, в частности, данные о том, на каких этапах развития живого вещества те или иные элементы в него включались и занимали главенствующее или второстепенное положение. Согласно этой классификации, все элементы периодической системы Д.И. Менделеева разделены на два типа: биогенные, т.е. участвующие в метаболизме живых форм, и абиогенные, т.е. все остальные. **Биогенные элементы**, в свою очередь, подразделены на 5 групп, причем их иерархия от момента включения в метаболизм организмов на ранних этапах развития живой материи до четвертичного периода в целом соответствует распространенности в живых организмах

Первоэлементы. Для зарождения жизни на Земле, необходимы 6 элементов – водород, кислород, углерод, азот, фосфор и сера. Они присущи для всех клеток, органов и тканей как растительных, так и животных организмов, т. е. они эволюционно «сквозные». Именно эти элементы могли обеспечить доклеточные, т. е. наиболее простейшие формы жизни.

Макроэлементы. Для образования одноклеточных организмов было необходимо обеспечить изоляцию живого вещества от внешней среды, что выразилось в создании клеточной мембраны и тургорной системы. Это стало возможным при появлении в гидросфере калия, натрия, кальция, магния, хлора и кремния.

Эссенциальные или жизненно важные микроэлементы. К этой группе относятся химические элементы, и дефицит, и избыток которых приводит к патологическим отклонениям в организме. Они попадали в живые организмы по мере их накопления в атмосфере, гидросфере и литосфере, включаясь в метаболизм и вызывая смену флоры и фауны на Земле. В эту группу включены железо, медь, цинк, марганец, хром, селен, молибден, иод, кобальт и фтор. Биологическая значимость их для млекопитающих и человека безусловно установлена.

Условно эссенциальные микроэлементы. В эволюционном отношении появились в биосфере в геологически более поздний период. Обнаружены в метаболизме не у всех видов животных. Присутствуют в микроколичествах.

Брэйн-элементы – целая группа элементов с неизвестными пока функциями. Автор классификации считает, что с «достаточно большой степенью осторожности можно говорить об их взаимосвязи с интеллектуальными возможностями человека». Это золото, олово, таллий, теллур, германий, галлий. Они присутствуют в организмах млекопитающих и человека.

Абиогенные элементы не принимают участия в метаболизме (а может быть их значение еще не установлено), попадая в организм животного и человека, ведут себя по-разному, поэтому были разделены на 3 группы: нейтральные, конкуренты, агрессивные.

Нейтральные. Это – алюминий, титан, рубидий. Из-за слабой реакционной способности не включались в метаболизм, хотя и присутствуют в биосфере в больших количествах. Живые организмы достаточно безболезненно переносят относительно высокие их концентрации.

Конкуренты. Это – барий, стронций и цезий. Они были широко представлены в древнем океане, составляя скелетную основу некоторых форм жизни. В процессе эволюции были заменены, в частности, после выхода на сушу, кальцием. В настоящее время при попадании в организм конкурируют с ним, вызывая нарушения метаболизма.

Агрессивные. Это эволюционно «молодые» элементы – ртуть, висмут, осмий, бериллий и другие, а также техногенные элементы. Живые организмы не имели достаточного времени для выработки механизмов толерантности к ним, поэтому эти элементы вредны даже в малых дозах.

Несмотря на определенную привлекательность, биогенная классификация все же не может считаться универсальной. Для классификации химических элементов, входящих в состав растительного организма, она нуждается в некоторой корректировке. Тем не менее, она может оказаться полезной в различных областях естественных наук, включая теорию эволюции, генетику, медицину.

Необходимость специальной классификации элементов в растительном мире обусловлена, прежде всего, тем, что на их рост и развитие элементы влияют не только непосредственно при попадании в организм, но и косвенно, через воздействие на пищевой и микробиологический режим почвы. Как известно, растения способны поглощать из окружающей среды практически все элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Между тем, для нормального прохождения жизненного цикла им необходимо лишь 17 из них: С, Н, О, N, P, K, Si, S, Ca, Mg, Fe, Mn, B, Co, Zn, Cu, Mo. Среди этих элементов только 14 являются собственно минеральными, а С, Н и О поступают в растения преимущественно в виде CO_2 , O_2 и H_2O . Помимо перечисленных 17-ти элементов, отдельные культуры положительно отзываются на внесение Al, Na, Cl, F, V, I, Li, Se. Эти элементы принято называть условно необходимыми, поскольку их «необходимость» для всех растений экспериментально окончательно не установлена. Все элементы, входящие в группу «необходимых», физиологически равноценны, а их функции в растениях строго специфичны. Недостаток любого из них приводит к глубокому нарушению обмена веществ и физиолого-биохимических процессов у растений, ослаблению их роста и развития, снижению количества и качества продукции. При остром дефиците элементов этой группы у растений появляются характерные признаки голодания. Между тем, количественные потребности растения в том или ином элементе резко различаются.

В зависимости от физиологической значимости для питания растений Г. Шенберг (1983) химические элементы делит на 3 группы: 1) жизненно важные, 2) полезные, 3) несущественные. К жизненно важным он относит те элементы, которые необходимы для растений и не могут быть заменены другими. К таковым автор относит O, H, C, N, P, S, K, Ca, Mg, Cl, B, Mo, Fe, Mn, Zn, Cu. К полезным – отнес те элементы, которые в определенных условиях могут стимулировать рост и частично выполнять функции жизненно важных элементов. Например, натрий может заменять калий. К несущественным автор отнесены те элементы, которые не являются ни жизненно важными, ни полезными, хотя большей частью и входят в состав растений. В группе жизненно важных элементов автор различает, в зависимости от количественной потребности в них растений, макро- и микроэлементы. Г. Шенберг (1983) считает вполне допустимой также классификацию элементов питания по их химическим свойствам и выделяет 4 группы: неметаллы, щелочные металлы, щелочноземельные металлы, тяжелые металлы.

К Бенинг (1951) элементы питания растений предлагает разделить на 3 группы: 1) существенные: H, O, C, N, P, S; 2) гидрорегуляторы: K, Na, Ca, Mg, B, Cl; 3) катализаторы: Mn, Fe, Mo, Zn, Cu.

Проанализировав многочисленные литературные источники и основываясь на собственных экспериментальных исследованиях, мы предлагаем все химические элементы сгруппировать в 6 групп: 1) макроэлементы; 2) мезоэлементы, 3) микроэлементы, 4) ультрамикроэлементы; 5) инертные элементы; 6) техногенные элементы. В группе макроэлементов целесообразно различать органогенные и зольные элементы (табл. 4; Шеуджен А.Х., 2003). Такая классификация химических элементов на наш взгляд в наибольшей степени отвечает потребностям агрохимиков и физиологов растений.

Таблица 4. **Агробиогеохимическая классификация химических элементов**

Группа	Элементы
Макроэлементы: органогенные зольные	H O C N P K Si
Мезоэлементы Микроэлементы Ультрамикроэлементы	S Ca Mg Fe Na Al Cl B Mn Co Cu Mo Zn V I Se Ba Be Br Bi W Gd Ga Hf Ge Ho Dy Eu Au In Ir Yb Y Cd La Li Lu As Nd Ni Nb Sn Os Pd Pt Pr Ra Re Rh Hg Rb Ru Sm Pb Ag Sc Sr Sb Tl Ta Te Tb Ti Th Tm U F Cr Cs Ce Zr Er
Инертные элементы	He Ne Ar Kr Xe Rn
Техногенные элементы	Ac Am At Bh Bk Cb Cf Cm Db Ds Es Fm Fr Hs Lr Md Mt No Np Pa Pm Po Pu Rf Rg Sg Tc Th

Элементы, содержащиеся в сухой массе растений в количестве, превышающем 0,1 %, нами отнесены к макроэлементам; 0,1-0,01 % – мезоэлементам, 0,01-0,0001 % – микроэлементам; меньше 0,0001 % – ультрамикроэлементам. Инертные элементы – химические элементы, образующие главную подгруппу 8-й группы периодической системы Д.И. Менделеева. Возможность их поступления в растения доказана, однако, функции этих элементов не выявлены. Техногенные элементы – элементы, не обнаруженные в земной коре; их поступление в растение связано с техногенезом.

В условиях оптимизации минерального питания растений будет возрастать значимость не только макроудобрений, но и удобрений, содержащих мезо– и микроэлементы. Однако, как правильно подметили В.В. Агеев и А.И. Подколзин (2001), использование ультрамикроэлементов в растениеводстве на сегодняшний день останется проблематичным, т. к. интервал их эффективных концентраций очень узок и легко можно перейти границу положительного действия. Это также справедливо и для микроэлементов, относящихся к группе тяжелых металлов. К тому же избыточное накопление микро– и ультрамикроэлементов в растениях снижает продуктивность агрофитоценоза, а также представляет определенную опасность для здоровья человека и животных.

Изложение материала в данной книге находится в соответствии с предлагаемой нами физиолого-агрохимической классификацией химических элементов.

4. БИОГЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

*В земное недра ты, Химия,
Проникни взора острой.
И что содержит в нем Россия,
Драги сокровища открой.*

М.В. Ломоносов, 1758

4.1. Макроэлементы

4.1.1. Органогенные макроэлементы

4.1.1.1. Азот

Ряд противоположностей связан со словом «азот»: с одной стороны – это «нежизненный газ», а с другой стороны – нет жизни без азота, ибо он является непременной составной частью белков... С экономической стороны также азот является то самым дорогим элементом, если речь идет о минеральных удобрениях, то самым дешевым, если иметь в виду использование азота бобовых.

Д.Н. Прянишников, 1945

Хотя люди и наземные животные живут на дне воздушного океана, на 79 % состоящего из азота, именно этот элемент в наибольшей степени определяет запас пищи для обитателей этого океана. Все мы зависим от имеющихся ресурсов фиксированного азота.

К. Делвич, 1972

4.1.1.1.1. Химия и история открытия азота

Азот – химический элемент V группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 7 и атомной массой 14,0067; бесцветный газ, не имеющий запаха и вкуса. В природе встречаются два стабильных изотопа азота: ^{14}N и ^{15}N , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 99,635 и 0,365 %. Изотоп ^{15}N применяют в химических и биохимических исследованиях в качестве меченого атома. Искусственно получен также радиоактивный изотоп ^{13}N , с периодом полураспада 10,08 мин (Реми Г., 1963).

Электронная структура атома азота: $1s^2 2s^2 2p^3$; атомный радиус 71, ковалентный (простая связь) – 70, вандерваальсов – 154 пм; электроотрицательность: по Полингу 3,04, по Оллреду 3,07; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,90, по Клементи 3,83, по Фрезе-Фишеру 3,46 (Эмсли Дж., 1993).

Соединения азота – селитра, азотная кислота, аммиак – были известны задолго до получения азота в свободном состоянии. Уже Альберт Великий (1193-1280 гг.) в своем трактате «De mirabilibus mundi» говорит о селитре. Как свидетельствует Д.Н. Прянишников (1965), у авторов XIV в. встречаются рецепты для очищения селитры как компонента пороха (Codex Germanicus, 1350), а затем ею начинают интересоваться как «солью плодородия». В 1540 г. во Франции был запрещен вывоз селитры за границу, ее нужно было сдавать государству, а в 1544 г. был издан эдикт о создании 300 опорных пунктов по добыче этого вещества. Для того же времени имеется указание, что голландские корабли привозили селитру из Индии. Путешественники сообщали, что селитра образуется в природных условиях не только

в Индии, но в Америке, в Китае и даже в Испании. В 1563 г. появился трактат Бернара Палисси о значении солей в земледелии («les sels vegetatifs»), где он ставит плодородие почвы в зависимость от содержания в ней известных солей и говорит, что «навоз был бы бесполезен, если бы не содержал «соли», которая остается после разложения соломы и сена», а его ученик Guide Brosse, врач Людовика XIII, говорит еще более определенно, что навоз содержит «соли» мочи и что повышение плодородия почвы зависит от образования в ней «sucs nitreux» или «la salure de nitre». Он не раз повторял тезис Б. Палисси, что для почвы «соль есть отец плодородия», но у него яснее, чем у Б. Палисси, видно, какой именно соли придается главное значение. Но наиболее замечательными являются мысли о значении азота в жизни растений и о круговороте азота в природе, высказанные в XVII веке Иоганном Рудольфом Глаубером. Правда пока он не употребляет название «азот», он пишет «nitrum». В своем трактате «Deutschlands Wohlfahrt» (1656) И.Р. Глаубер отдельно упоминает и селитру и nitrum. По мнению Д.Н. Прянишникова (1965), в понятие этого слова И.Р. Глаубер вкладывал «душа селитры» и на первой же странице упомянутого труда читаем: «Sal et nitrum est unica vegetatio, generatio omnium vegetabilium, animalium mineralium», что означает соли и «душа селитры» представляют единственную причину роста растений, если говорить только о почве. Дальше автор так говорит о «начале селитры»: «Это как бы птичка без крыльев, которая летает день и ночь без отдыха, она проникает между всеми элементами и несет с собой дух жизни. От nitrum происходят минералы, растения и животные. Это начало никогда не погибает, оно меняет только форму; когда входит в тело животных под видом пищи, оно выходит оттуда в экскрементах и таким образом возвращается в землю, чтобы оттуда подняться частично в воздух с парами и выделениями, и вот оно снова среди элементов. Оно существует в корнях растений, и вот оно снова в пищевых веществах. Таким образом, круговорот идет от элементов в пищевые вещества, из пищи – в экскременты и оттуда снова в элементы». В заключение своего трактата И.Р. Глаубер договаривается и до слова «азот». Он пишет: «Может быть «начало селитры» это и есть «азот», о котором пишут философы?».

Алхимики разумели под словом «азот» некоторый таинственный талисман, ключ красоты, молодости и богатства, а иногда – философский камень, будто бы способный превращать все металлы в золото. Взгляните на гравюру 1618 г. «Омовение Латоны азотом» (рис. 5). Здесь под азотом разумеется что-то вроде живой воды, жизненного эликсира; словом, какая-то чудотворная жидкость. Откуда же взялось это слово «азот», которым пользовались алхимики? Оно искусственно построено ими же: взяли первую букву трех наиболее известных тогда алфавитов – латинского, греческого и еврейского, т. е. А, и последние буквы тех же алфавитов: z (в латинском), ω (омега, долгое о) – в греческом и тов (th) – в еврейском. Так получилось слово Azoth (или Azot) как символ некоторой сущности в духе апокалипсиса: «Аз есмь альфа и омега, начало и конец». Поэтому, когда И.Р. Глаубер говорил, что «душа селитры» и есть «азот философов», то это, конечно, нельзя понимать так, что он имел в виду азот в современном понимании. Это было только фигуральное сравнение, употребленное для того, чтобы подчеркнуть все значение «начала селитры» (Прянишников Д.Н., 1965).



Рис. 5. Омовение Латоны азотом (из *Atalanta Fugiens*, Maier, 1618, см. John Read, *Prelude to chemistry*, London, 1936)

Открытие азота приписывают ученику замечательного шотландского ученого Джозефа Блэка Даниелю Резерфорду, который в 1772 г. опубликовал диссертацию «О так называемом фиксируемом и мефитическом воздухе». Д. Резерфорд, сжигая фосфор в стеклянном колоколе, показал, что остающийся после сгорания газ, названный им «удушливым воздухом», не поддерживает дыхания и горения. Примерно в то же время азот был получен К. Шееле, Дж. Пристли и Г. Кавендишем. Но истинную природу нового газа все же им не удалось понять. Только А. Лавуазье, разработавший принципы новой химической номенклатуры, убедился сам и убедил других, что газ, который он назвал «безжизненный», как и кислород – химический элемент, и предложил назвать его «азотом». Произошло это в 1787 г. Безжизненный, не поддерживающий дыхания и горения – в этом качестве видели химики основное свойство азота. Потом оказалось, что все это не так, что азот жизненно необходим растительным организмам. Но название «азот» сохранилось. Символ элемента N происходит от латинского химического названия азота – нитрогениум, предложенного в 1790 г. Шапталем, означает «селитрообразующий» (Терлецкий Е.Д., 1977).

Внешняя электронная оболочка атома азота состоит из 5 электронов – одной неподеленной пары и трех неспаренных. Чаще всего азот в соеди-

нениях трехвалентен за счет неспаренных электронов (как в аммиаке NH_3). Наличие неподеленной пары электронов может приводить к образованию еще одной ковалентной связи, и азот становится четырех валентным (как в ионе аммония NH_4^+). Степени окисления азота меняются от +5 (в N_2O_5) до -3 (в NH_3). В обычных условиях в свободном состоянии азот образует молекулу N_2 , где атомы азота связаны тремя ковалентными связями. В химическом отношении N_2 отличается большой инертностью, так как энергия диссоциации этой молекулы очень велика (946 кДж/моль). При комнатной температуре он взаимодействует лишь с литием. Малая активность азота объясняется большой прочностью его молекул, обуславливающей высокую энергию активации реакций, протекающих с участием азота. Однако при нагревании он начинает реагировать с магнием, кальцием, титаном и другими металлами, имеющими малые порядковые номера в периодической системе Д.И. Менделеева. При очень высокой температуре азот непосредственно соединяется с атомарным водородом и кислородом (Глинка Н.Л., 1979). С кислородом он образует N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 и N_2O_5 . Из них при непосредственном взаимодействии элементов образуется окись NO , которая при охлаждении легко окисляется далее до двуокиси NO_2 . В воздухе окислы азота образуются при атмосферных разрядах. При растворении в воде азотистого N_2O_3 и азотного N_2O_5 ангидридов соответственно получают азотистую кислоту HNO_2 и азотную кислоту HNO_3 , образующие соли – нитриты и нитраты. С водородом азот образует аммиак NH_3 , гидразин $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, диимид $\text{HN}=\text{NH}$, азотистоводородную кислоту HN_3 ($\text{H}-\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$), октазон N_8H_{14} .

Азот входит в состав очень многих важнейших органических соединений. Молекулы органических веществ, содержащие этот элемент, проявляют функциональную активность в отношении многих тысяч реакций, происходящих в живой клетке. Эта биогенная функция азота была бы невозможна, если бы он одновременно не обладал способностью входить в состав прочных углеродных цепей и циклов биомолекул, не уменьшая их прочности. Иначе говоря, в биомолекулах азот одновременно с функциональной активностью проявляет структурообразующую способность. В биомолекулах азот обнаруживает очень большое сходство с углеродом. Все эти соединения построены из sp^3 - и sp^2 -гибридизованных атомов углерода и азота. Азот при этом образует ковалентные связи только с углеродом и водородом. В соединениях с этими элементами атом азота всегда обладает активной неподеленной парой электронов. Из-за большей, чем у углерода, электроотрицательности связь $\text{N}-\text{H}$ является более полярной и лабильной, чем связь $\text{C}-\text{H}$, и поэтому водород в ней легче и быстрее замещается. Д.А. Князев и С.Н. Смарицын (1990) считают, что для азотсодержащих биомолекул характерны те же основные типы реакций и взаимодействий, что и для молекулярного аммиака:

1) реакции присоединения протона неподеленной электронной парой с образованием положительно заряженных групп – NH_3^+ или $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$;

2) реакции замещения водорода связей $\text{N}-\text{H}$ и образование связей $\text{N}-\text{C}$, $\text{N}\equiv\text{C}$, $\text{N}=\text{C}$;

3) реакции комплексообразования, в которых неподеленная электронная пара азота образует донорно-акцепторные связи с катионами;

4) образование связей, в которых участвуют или атом водорода связей N–H, или неподеленная электронная пара атома азота. Но в отличие от NH₃ и NH₄⁺, азотсодержащие биомолекулы в условиях внутренней среды живой клетки не участвуют в реакциях окисления азота. Азот в биомолекулах всегда имеет формальную степень окисления –3.

Важным свойством азотсодержащих является их высокая подвижность. Группы с большой подвижностью легко занимают в пространстве такие положения, которые необходимы для взаимодействия с другой группой, молекулой или ионом. Это свойство, необходимое для биохимических превращений, обеспечивается свободным осевым вращением вокруг σ -связей C–C цепеобразных молекул. Напротив, образование связей C=N и C \equiv N, а также включение атомов азота в циклические структуры придает азотсодержащим фрагментам пространственную жесткость и направленность связей N–H или неподеленных пар. Это свойство позволяет детерминировать пространственные условия прохождения реакций на активных центрах фрагментов и обеспечивает сохранность генетического кода организмов.

4.1.1.1.2. Распространение азота в природе

Азот и его соединения играют в жизни планеты и биосферы, в формировании почвенного покрова и плодородия экосистем, в продуктивности земледелия столь же важную и незаменимую роль, как и углерод. Не меньшее значение имеют они и для здоровья и жизнедеятельности человека. По мнению В.А. Ковды (1985), биофильность азота сравнима именно с биофильностью углерода.

Азот накапливается в биосфере: он преобладает в атмосфере – 75,31 % по массе, 78,7 % по объему. Его много в живом веществе, нефтях, углях, почвах, осадочных породах. Литосфера в среднем содержит в десятки и сотни раз меньше азота – $1,9 \cdot 10^{-3}$ %, причем его особенно мало в ультраосновных породах – $6 \cdot 10^{-4}$ %. В основных, кислых и средних породах содержатся близкие количества азота: $1,8 \cdot 10^{-3}$; $2,2 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$ % соответственно, что свидетельствует о слабой миграции и перераспределении азота в магматических процессах.

Азот – самый атмосферный элемент, его кларк в атмосфере составляет 40000, значительно ниже биофильность – 160, кларк концентрации в каустобиолитах – 500-1000. Мала талассофильность азота – $5 \cdot 10^{-2}$, ниже, чем у углерода, мышьяка, селена, магния и калия. По талассофильности азот близок к литию – $4,7 \cdot 10^{-3}$ % (рис. 6; Перельман А.И., 1972).

Необходимо отметить, что общие сведения о запасах азота на планете и их распределении в различных ее сферах еще далеко не точны; имеющиеся данные у разных авторов расходятся на порядки величин, а в отдельных случаях диаметрально противоположны. Так, крупнейший американский ученый-почвовед К.А. Блэк (1973) пишет: «Согласно геохимической теории F.J. Stevenson (1965), азот, имеющийся в настоящее время в атмосфере, первоначально находился в виде соединений аммония и нитридов в твердом веществе Земли. По мере разогревания Земли азот выделяется в

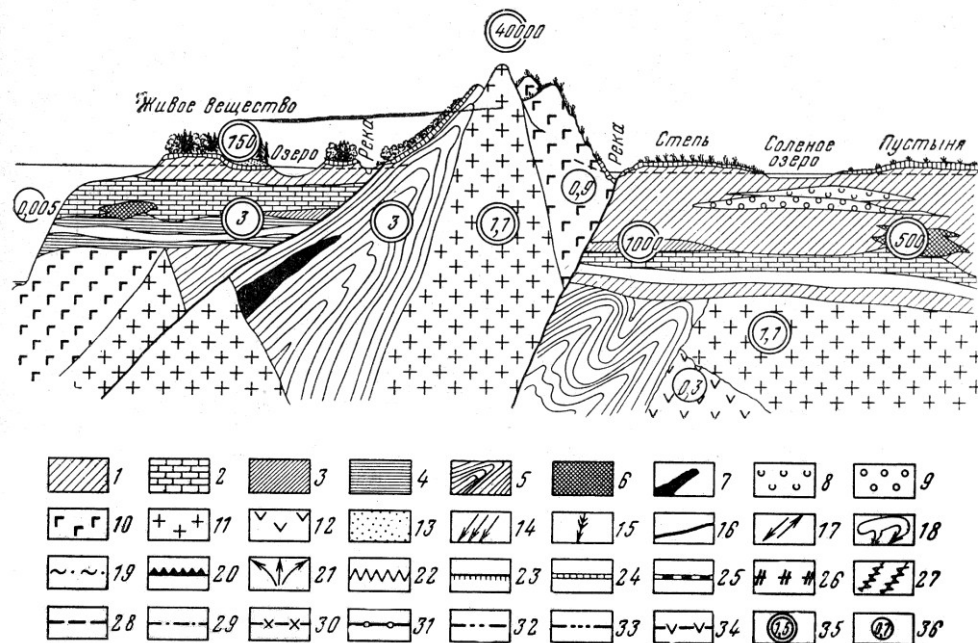


Рис. 6. Геохимия азота в зоне гипергенеза

1 — терригенные осадочные породы; 2 — известняк; 3 — бурый уголь; 4 — глины; 5 — глины и сланцы; 6 — нефть; 7 — антрацит; 8 — гипсолиты; 9 — галолиты; 10 — основные породы; 11 — кислые породы; 12 — ультраосновные породы; 13 — сапропель, торф; 14 — кислое выщелачивание; 15 — сернокислое выщелачивание; 16 — кислородная граница; 17 — направление движения вод; 18 — воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 — сорбционный; 20 — термодинамический; 21 — испарительный; 22 — восстановительный; 23 — восстановительный и сорбционный; 24 — биогеохимический; 25 — биогеохимический и сорбционный; 26 — карбонатный; 27 — сульфатный; 28 — щелочной; 29 — кислый; 30 — водородный; 31 — кислородный; 32 — кальциевый; 33 — серебряный; 34 — серный. Кларки концентрации: 35 — больше или равно единице; 36 — меньше единицы

атмосферу большей частью в виде аммиака. Когда атмосфера обогатилась кислородом в результате фотосинтеза, аммиак стал окисляться до элементарного азота. Хотя почти 80 % атмосферных газов приходится на азот, его общее содержание в атмосфере составляет всего 2 % от всего азота Земли. Почти весь остальной азот все еще находится в горных породах, однако содержание в них первоначального азота крайне невелико. По сравнению с первичными породами почвы сильно обогащены азотом, но, тем не менее, содержание азота в почвах составляет лишь незначительную часть его общего количества на Земле. Основная масса почвенного азота входит в состав органических соединений и, по-видимому, накапливалась в них из элементарного азота атмосферы в результате процессов его фиксации, важнейшие из которых, как полагают, имели биологическую природу». Наш отечественный ученый-эколог И.М. Культиасов (1982) пишет: «В состав атмосферы входит 79 % азота, что составляет лишь 2 % от всего планетарного азота. Остальные 98 % все еще находятся в составе горных пород. Земная кора содержит не более 0,03 % азота, но его количество увеличивается в верхних слоях почвы до 0,1-0,4 % от сухой массы. Почти весь азот наземных биогеоценозов находится не в фитомассе, а в почве. 98 % азота

почвы связаны с органическими веществами (белок, нуклеиновые кислоты, гуминовые вещества и т. д.), а в минеральной форме его не более 2 %». Примерно такими же цифрами оперирует и другой наш соотечественник М.С. Двораковский (1983). Согласно расчетам А.В. Петербургского (1979), основные составляющие биогеохимического цикла азота следующие: в атмосфере $3,78 \cdot 10^{15}$, в осадочных породах $4,06 \cdot 10^{18}$, в океане $2,02 \cdot 10^{13}$, в почвах $15,24 \cdot 10^{14}$, в растительности $1,1 \cdot 10^9$, в животном мире $6,09 \cdot 10^7$ т. В книге М.В. Федорова «Биологическая фиксация азота атмосферы» (1952) сделана другая оценка запасов азота на Земле (табл. 5).

Таблица 5. Запасы азота на Земле

Показатель	Запасы азота, т
Связанный азот:	
в почвах СССР	$6-7,5 \cdot 10^9$
в почвах земного шара	$40-50 \cdot 10^9$
в торфяных залежах	$40-50 \cdot 10^9$
Общий азот:	
в гидросфере	$500-800 \cdot 10^9$
в живых организмах	$20-25 \cdot 10^9$
в атмосфере	$4 \cdot 10^{15}$
Среднее содержание азота в почвах, т/га	8-10

Английский ученый Дж.У. Кук (1970), опираясь на данные своих соотечественников, оценивает запасы азота в: атмосфере $5,8 \cdot 10^{15}$, осадочных породах $4,06 \cdot 10^{14}$, морских водах $2,02 \cdot 10^{13}$, почвах суши $1,52 \cdot 10^{11}$, биомассе растительности $1,1 \cdot 10^9$, биомассе животных $6,09 \cdot 10^7$ т. М.В. McElroy (1965) приводит примерно такие же величины, характеризующие запас азота, (табл. 6).

Таблица 6. Содержание азота в различных резервуарах планеты

Сфера аккумуляции	Содержание азота, т	Сфера аккумуляции	Содержание азота, т
Азот атмосферы	$4 \cdot 10^{15}$	Азот органики океана	$2 \cdot 10^{11}$
Азот биомассы суши	$1 \cdot 10^{10}$	Нитраты океана	$6 \cdot 10^{11}$
Азот гумуса	$6 \cdot 10^{10}$	Аммоний и нитриты океана	$1 \cdot 10^{10}$
Азот неорганический в почвах	$1 \cdot 10^{11}$	Азот океана	$2 \cdot 10^{13}$
Азот биомассы морей	$8 \cdot 10^8$	Азот в осадочных породах	$6 \cdot 10^{14}$

В.В. Добровольский (1998) на основании тщательного анализа данных отечественных и зарубежных ученых остановился на следующих показателях распределения азота на Земле (табл. 7).

Сопоставляя имеющиеся в литературе разноречивые данные, В.А. Ковда (1985) пишет: «Все же можно представить следующую картину распределения азота на планете. Атмосфера содержит главные запасы азота

Таблица 7. Запасы азота в оболочках Земли

Резервуары	Масса азота, 10 ⁹ т
Атмосфера, N ₂	3870000
Мировая суша:	
биомасса растений (до воздействия человека)	25
органическое вещество педосферы	110
Океан:	
биомасса фотосинтетиков	0,20
биомасса консументов	0,32
органическое вещество (растворенное и взвешенное)	300
растворенные ионы NO ₃ ⁻	685
растворенный газ N ₂	20000
Земная кора:	
осадочная оболочка	600000
гранитный слой континентального блока	165000

планеты (6-4·10¹⁵ т). Осадочные породы земной коры, образовавшиеся при значительном участии биологических факторов и примесей погребенной органики, содержат азота около 6·10¹⁴ т, т. е. лишь на один порядок меньше. Океан, который также испытал за время своего существования влияние жизни и притока метаболитов азота, содержит колоссальное количество азота – 2·10¹³ т. Азот в биомассе суши и в почвах уже измеряется величинами, на два-три порядка меньшими, причем почвенный покров на один-полтора порядка богаче азотом, чем биомасса суши, являясь как бы резервом плодородия экосистем. Велика концентрация азота в массе, слагающей ископаемое топливо (угли, нефть, сланцы, газы)». Общая схема круговорота азота в природе представлена на рисунке 7 (Делвич К., 1972).

Главным поставщиком азота в биосферу являются недра Земли, основным накопителем – атмосфера, точнее – тропосфера. В свою очередь состав атмосферного газа непрерывно обновляется благодаря циклическим процессам массообмена, связывающим атмосферу с Мировой сушей, педосферой, океаном и его садками (Добровольский В.В., 1998).

Пахотный слой большинства окультуренных почв содержит от 0,02 до 0,4 % азота, а в торфяниках и богатых органическим веществом почвах его количество может достигать до 2 % (Кудяров В.Н., 1989). Содержание азота в каждой конкретной почве определяется влиянием климата и контролируемым им типом растительности, который изменяется в зависимости от рельефа, материнских пород и деятельности человека, а также от длительности воздействия этих факторов. По мнению К.А. Блэка (1973), климат играет важнейшую роль в определении содержания азота в почве благодаря влиянию температуры и обеспечения водой на деятельность растений и микроорганизмов. Н. Jenny (1930) выразил совместное влияние температуры и обеспечения водой следующим уравнением:

$$N=0,55 \cdot e^{-0,08 \cdot T} (1 - e^{-0,005 \cdot H}),$$

где N – процентное соотношение азота в верхнем слое почвы; e – основные натуральных логарифмов; T – средняя годовая температура, °C; H – фактор увлажнения. Этот последний фактор представляет собой отношение среднегодового количества осадков в миллиметрах к абсолютному дефициту насыщения в миллиметрах ртутного столба. Уравнение показывает, что при любом данном факторе увлажнения содержание азота в почве снижается с повышением среднегодовой температуры и приближается в конечном итоге к нулю. При любой же данной температуре оно повышается с возрастанием фактора увлажнения и приближается к пределу, ограничиваемому температурой.

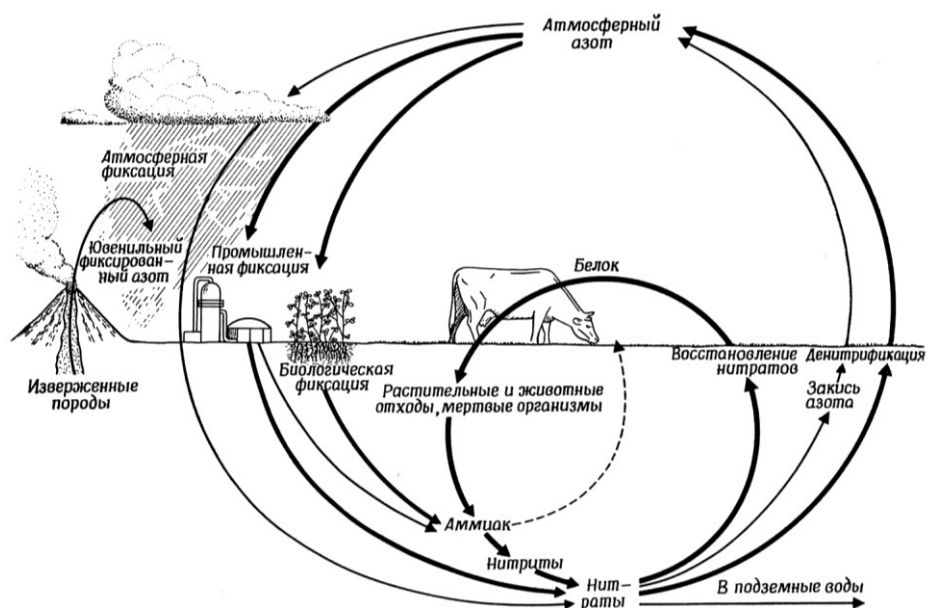


Рис. 7. Круговорот азота в природе

Количество азота в почве сильно варьирует в пределах одной и той же почвенной зоны (Назарюк В.М., 2002). Так, по данным П.М. Смирнова (1975), почвы нечерноземной зоны европейской зоны Российской Федерации характеризуются следующими средними значениями содержания азота: супесчаная – 0,05-0,07 %, суглинистая – 0,10-0,20, глинистая – 0,10-0,23, торфянистая – 0,6-1,0 %. Как показали многолетние исследования В.Т. Куркаева (2000), такие же различия имеются и в почвах Кубани. По его данным, в бурых лесных почвах Краснодарского края азота содержится 0,1-0,2 %, серых лесных – 0,16-0,31, лугово-черноземных – 0,20-0,35, черноземах – 0,18-0,40 %.

Общепринятой схемы разделения форм азота не существует. Э. Рассел (1955), А. Демолон (1961), Дж.У. Кук (1970), Л.М. Томпсон и Ф.Р. Трой (1982) выделяют две формы: минеральную и органическую. По Я.В. Пейве (1961), в почве связанный азот представлен четырьмя видами соединений:

1) азотом аммонийных солей; 2) азотом нитратов; 3) органическим азотом белков и продуктов их расщепления – аминокислот, пептидов, аминов и амидов; а также 4) азотом гумуса. С.А. Барбер (1988) выделяет пять категорий: 1) азот органического вещества; 2) минеральный азот в почвенном растворе или в обменном состоянии; 3) азот растительных остатков; 4) аммоний, фиксированный в глинистых минералах и 5) газообразный азот в почвенной атмосфере. По мнению Э. Рассела (1955), соединения азота в почве «...можно разделить на три группы: 1) азот в форме ионов нитрата или аммония, который редко составляет более 1-2 % общего азота, но который является основным источником азота для культур; 2) азот, присутствующий в соединениях, которые довольно легко разлагаются, давая ионы аммония или нитраты, часто известные как азотные соединения, способные нитрифицироваться; 3) азот, присутствующий в соединениях, которые только медленно разлагаются почвенным бионаселением. Разумеется, – продолжает он далее, – не существует резкого разграничения между второй и третьей группами, но это разграничение признано целесообразным, особенно при некоторых условиях». К.А. Блэк (1973) разделяет азот, находящийся в почве, на: 1) неорганические соединения; 2) органические соединения и 3) газообразную форму. В.Н. Кудеяров (1989) в целом поддерживает классификацию, предложенную К.А. Блэком (1973), но считает целесообразным самостоятельное рассмотрение различных форм неорганического азота. По его градации, неорганический азот в почвах представлен аммонием почвенного раствора, обменно-поглощенным аммонием, фиксированным аммонием, нитратами и нитритами. Последние присутствуют в почвах в очень малых количествах или часто отсутствуют вовсе. Рассматривая органические формы азота почвы, В.Н. Кудеяров (1989) подразделяет их на легкогидролизуемые, трудногидролизуемые и негидролизуемый остаток.

Преобладающая часть азота почвы представлена органическими соединениями. В гумусных горизонтах почв в органических формах сосредоточено 93-99 % всего этого элемента. В более глубоких горизонтах доля органического азота падает до 30-60 % (Орлов Д.С., 1985). Данные В.Т. Куркаева по содержанию органического азота в основных типах почв Российской Федерации приведены в таблице 8.

Таблица 8. Запасы азота и его формы в основных типах почв

Почвы	Запас азота в 0-100 см слое, т/га	Форма азота, % от общего содержания		
		минеральный + легкогидролизуемый	трудногидролизуемый	негидролизуемый
Дерново-подзолистые	6,6	8-11	10-20	69-82
Болотные	60,0	2-3	18-20	77-80
Серые лесные	12,0	8-13	15-24	63-77
Черноземы типичные	35,8	12-15	18-22	58-69
Черноземы южные	17,0	18-22	26-42	35-52
Каштановые	10,9	12-15	15-19	66-73
Сероземы	7,5	10-16	20-25	59-70
Красноземы	10,5	8-10	14-18	72-78

Органические соединения азота почв являются в основном продуктами микробиологического разложения растительных и животных остатков. Поэтому, это преимущественно белковый азот по природе. Наиболее распространенные азотсодержащие органические соединения – аминокислоты, амиды, аминоксахара и гетероциклические формы. Среди свободных аминокислот в почвах идентифицированы: аспарагиновая, глутаминовая, серин, треонин, глицин, α -аминобутировая, лизин, α -аланин, валин, лейцин, изолейцин, гистидин, тирозин, фенилаланин, гидроксипролин, метионин, этаноламин. Однако мономерные азотистые соединения составляют очень незначительную часть органического азота почвы. Большая часть его представлена гумусовыми веществами (Кудеяров В.Н., 1989). По определению Д.С. Орлова (1990), гумус представляет собой совокупность всех органических соединений, находящихся в почве, но не входящих в состав живых организмов или образований, сохраняющих анатомическое строение, вернее, не участвующих в построении тканей таких остатков. По данным В.А. Ковды (1985), в составе гумуса почв азот занимает всего лишь 5-10 %, но его общее содержание в почвах тем выше, чем они богаче гумусом. Правда, в условиях крайне аридных пустынь Перу, Чили и Центральной Азии азот накапливается в больших количествах в форме залежей селитры.

В неорганической связанной форме азот находится в почвах в форме закиси азота N_2O , окиси азота NO , двуокиси азота NO_2 , аммиака NH_3 , аммония NH_4^+ , нитрита NO_2^- и нитрата NO_3^- . Первые четыре соединения – это газы, и обычно они присутствуют в концентрациях, недостаточно больших, чтобы их можно было обнаружить. Последние три – это ионные формы, встречающиеся в почвенном растворе. При этом нитриты и нитраты встречаются почти исключительно как свободно диффундирующие ионы в почвенном растворе. Большая же часть аммония находится в обменной и необменной формах, и лишь немного аммония имеется в почвенном растворе в ионной форме. Обычно аммоний в обменной форме, аммоний в почвенном растворе, нитриты и нитраты – все вместе составляют менее 2 % общего содержания азота в почвах. Однако эти формы имеют большое качественное значение, потому что они используются растениями (Блэк К.А., 1973). Количество ионных форм азота – катион аммония NH_4^+ и нитрит-анион NO_3^- , которые могут быть усвоены корневой системой растений, по мнению С.А. Барбера (1988), определяется: 1) нетто-высвобождением из органического вещества при минерализации; 2) нитрификацией аммония до нитратов; 3) денитрификацией нитратов; 4) потерей нитратов при вымывании из почвы; 5) потерей аммония при улетучивании; 6) поглощением азота культурными растениями; 7) внесением азота с удобрениями; 8) поступлением азота с осадками; 9) деятельностью свободноживущих микроорганизмов-азотфиксаторов; 10) фиксацией азота в органические формы микроорганизмами.

По мнению К.А. Блэка (1973), необменный аммоний в почве может встречаться в трех формах. Первая – это кристаллические соединения, образующиеся из составных частей почвенного раствора. Вторая форма – это включение аммония в первичные силикатные минералы, подобные слюдам и полевым шпатам, где он занимает места, обычно принадлежащие калию. Тре-

тая форма – это положение между слоями кристаллической решетки минералов, подобных вермикулиту и иллиту, в тех же местах, где калий также может удерживаться в необменной форме. Эта форма имеет наибольшее значение в почвах, содержащих значительные количества вермикулита и иллита.

Молекулярный азот (N_2) является основным компонентом газовой фазы почвы и мало отличается от атмосферного. Некоторые изменения в содержании азота происходят в результате связывания его клубеньковыми бактериями, свободноживущими азотфиксирующими почвенными микроорганизмами и проявления денитрификации. Несмотря на высокое содержание молекулярного азота в хорошо аэрируемых почвах, он не имеет значения для питания растений, у которых нет симбиотических отношений с азотфиксирующими микроорганизмами.

Азот в почвах находится в состоянии непрерывных циклических превращений, осуществляемых, главным образом, почвенной микрофлорой (рис. 8; Stevenson F.J., 1965). Меньшая удельная масса в этих превращениях приходится на чисто химические и физико-химические реакции.

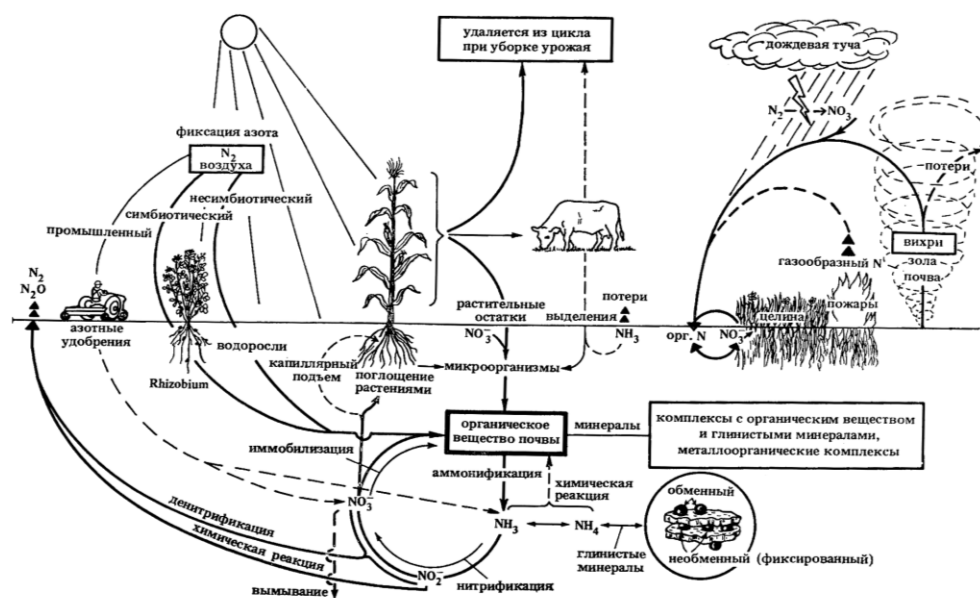


Рис. 8. Цикл азота в почве

По Д.С. Орлову (1985), трансформация соединений азота в почвах включает следующие процессы:

- фиксацию атмосферного азота свободноживущими и клубеньковыми бактериями;
- превращение азотсодержащих соединений органических остатков в гумусовые кислоты;
- аммонификацию органических азотсодержащих соединений;
- процессы нитрификации;
- денитрификацию и потерю азота в атмосферу;
- фиксацию иона NH_4^+ глинистыми минералами;

– вымывание различных соединений азота с внутрипочвенным и поверхностным стоком.

Фиксация молекулярного азота симбиотическими и свободноживущими diaзотрофами, а также цианобактериями пополняет азотный фонд почвы органическими азотсодержащими соединениями. Денитрификация в широком смысле этого понятия, напротив, восстановлением минеральных форм азота до оксидов и N_2 способствует их улетучиванию из почвы. Минерализация и иммобилизация, в отличие от перечисленных выше процессов, в меньшей степени непосредственно влияют на баланс азота в почве, но определяют содержание в ней подвижных форм питательных веществ и тем самым условия азотного питания растений. *Минерализация* – превращение органического азота в минеральный в результате микробиологической активности почвы. Общая схема ее такова:



Минерализация органического азота в почве складывается из процессов аммонификации и нитрификации, а конечные продукты этого процесса: NH_4^+ , NH_3 , NO_2^- , NO_3^- легко доступны растениям. Иммобилизационные процессы прямо противоположны и трансформируют растворимые в воде соединения – преимущественно минеральные и поглощенный почвой аммоний в труднорастворимые и нерастворимые, недоступные растениям. *Иммобилизация* микроорганизмами происходит в результате включения азота в белок их собственных клеток. Если материал, который разлагается микроорганизмами, содержит недостаточно азота, они будут поглощать NO_3^- или NH_4^+ из почвы.

Рассмотрим важнейшие процессы, влияющие на баланс и доступность азота растениям.

Аммонификация – это процесс разложения содержащих азот органических веществ, протекающий с участием специфических аммонифицирующих микроорганизмов и ведущий к образованию NH_3 или NH_4^+ . Объектами аммонификации могут служить азотсодержащие вещества самой разнообразной структуры: белковые соединения, аминокислоты, нуклеиновые кислоты, пуриновые основания, амиды, фосфатиды, алкалоиды, амины, мочевая кислота и мочевины. Первое место среди них занимают белки, на долю которых приходится не менее 50 % от органических азотсодержащих соединений. Процесс аммонификации белков происходит следующим образом: аммонифицирующие бактерии выделяют в среду протеолитические экзoferменты, катализирующие расщепление пептидных связей в молекулах белков с образованием полипептидов и олигопептидов. Последние в силу осмоса относительно легко проникают через цитоплазматическую мембрану в бактериальную клетку, где расщепляются внутриклеточными ферментами пептидазами до аминокислот (Лукомская К.А., 1987). Как показали исследования И.П. Бабьевой и Г.М. Зеновой (1989), далее аминокислоты либо включаются в метаболизм микроорганизмов, либо выделяются в почву и вовлекаются в химические реакции, либо адсорбируются на почвенных частицах. Внутриклеточные превращения аминокислот возможны по

четырем направлениям: синтез белка, переаминирование, декарбоксилирование и дезаминирование (рис. 9; Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

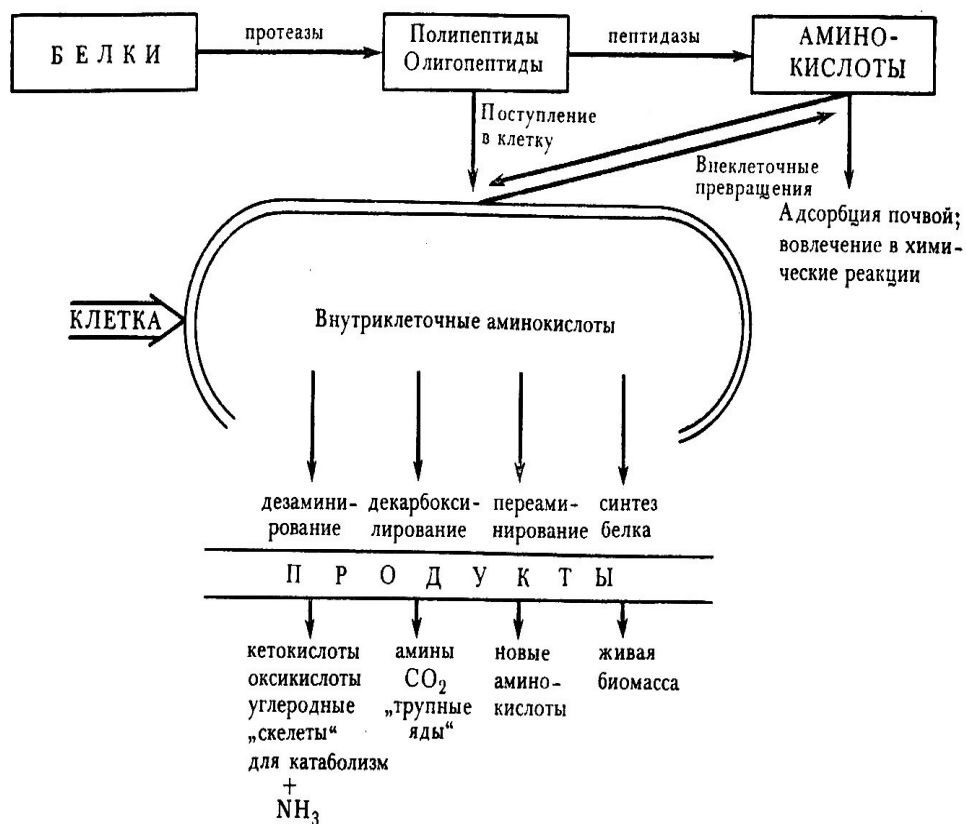
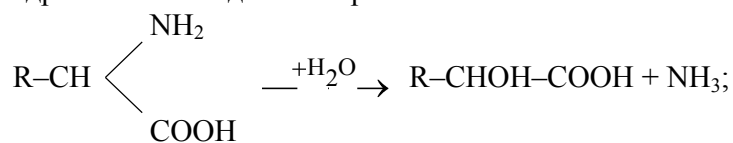


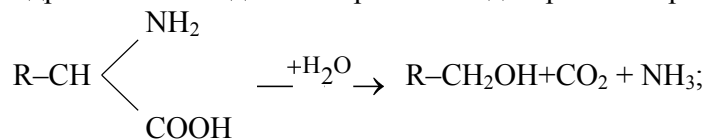
Рис. 9. Аммонификация белков

Ж. Пошон и Г. Баржак (1960) различают семь типов дезаминирования:
1. Гидролитическое дезаминирование:



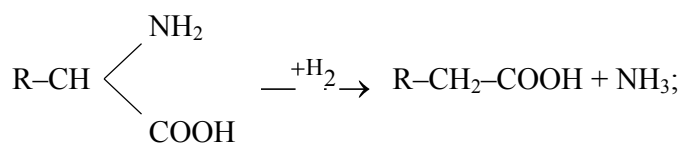
при этом образуются гидроксикислота и аммиак.

2. Гидролитическое дезаминирование с декарбоксилированием:



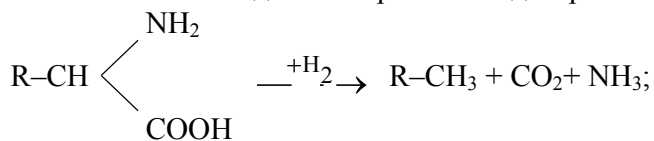
образуются спирт, углекислый газ и аммиак.

3. Восстановительное дезаминирование:



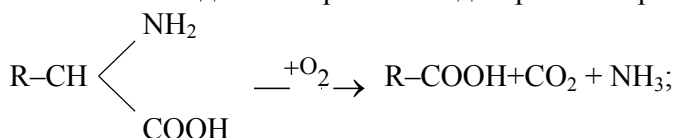
образуется жирная кислота и аммиак.

4. Восстановительное дезаминирование с декарбоксилированием:



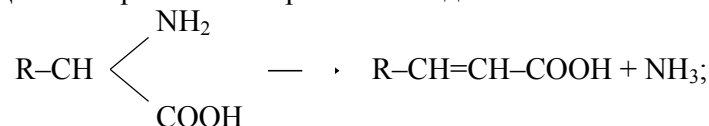
происходит образование углеводорода

5. Окислительное дезаминирование с декарбоксилированием:



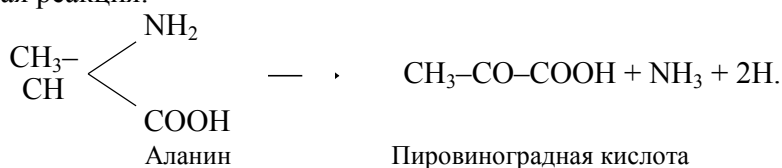
образуются карбоновая кислота, углекислый газ и аммиак.

6. Дезаминирование с образованием двойных связей:

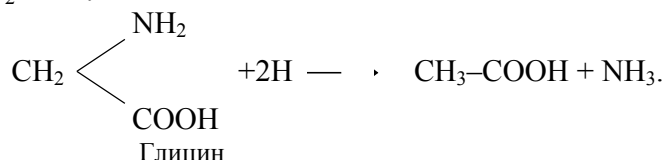


образуются насыщенная кислота и аммиак.

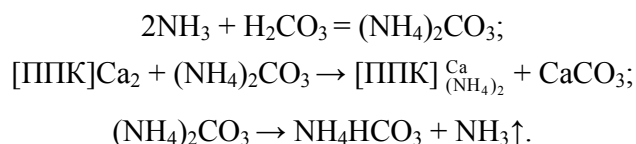
7. Окислительно-восстановительная реакция между двумя аминокислотами (реакция Стикленда). Одна из кислот служит донором, а другая акцептором водорода; например, между аланином и глицином происходит следующая реакция:



Кроме того, пировиноградная кислота + H₂O дает уксусную кислоту + CO₂ + 2H:



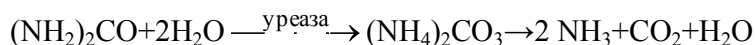
Выделение аммиака в данном процессе происходит вследствие неравномерного потребления микроорганизмами азота и углерода разлагаемого ими субстрата ввиду преимущественного использования белков и их дериватов в качестве источника энергетического материала и углеродного питания. Выделяющийся аммиак образует соли с органическими и минеральными кислотами, возникающими при минерализации органического вещества почвы, поглощается почвенными коллоидами, усваивается растениями, а также может улетучиваться из почвы:



В аэробных условиях кроме аммиака при аммонификации образуется CO_2 и окислы серы, а в анаэробных – жирные и ароматические кислоты, спирты, индол, скатол, метилмеркаптан и ядовитые амины – кадаверин, путресцин. Продукты анаэробной аммонификации обладают фитотоксическими свойствами и могут вызывать угнетение растений (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

Как было отмечено выше, аммонификации подвержены и сложные полимерные соединения, такие как нуклеиновые кислоты, и даже органические азотсодержащие вещества небелковой природы, такие как мочевины, мочевиная и гиппуровая кислоты. Согласно К.А. Лукомской (1987), аммонификация нуклеиновых кислот начинается с гидролитического расщепления их на мононуклеотиды при участии ферментов рибонуклеазы и дезоксирибонуклеазы. Далее от мононуклеотида отщепляется сначала остаток фосфорной кислоты, затем сахар. Образовавшиеся азотсодержащие основания разлагаются до мочевины и аминокислот, а последние в конечном итоге до аммиака и органических кислот. Отщепленные от мононуклеотидов сахара в аэробных условиях окисляются до конечных продуктов CO_2 и H_2O , а в анаэробных условиях подвергаются медленному сбраживанию.

Гидролиз мочевины происходит в почве под действием фермента уреазы:

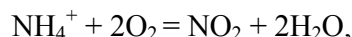


Образовавшийся углекислый аммоний быстро разлагается на составные компоненты – аммиак, углекислый газ и воду.

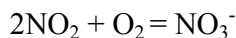
Аммонификация осуществляется аэробными и анаэробными микроорганизмами, которые составляют обширные группы бактерий, актиномицетов и плесневых грибов. В аэробных условиях аммонификацию белков начинают неспорообразующие бактерии, относящиеся к родам *Micrococcus*, *Arthrobacter*, *Pseudomonas*, *Proteus*, а также микобактерии и плесневые грибы. На смену им приходят различные виды бацилл. На завершающих этапах в процесс аэробной аммонификации включаются актиномицеты. В анаэробных условиях процесс аммонификации ведут бактерии рода *Clostridium* (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

Нитрификация – процесс микробиологического превращения восстановленных соединений азота в окисленные неорганические. Протекает в почвах в окислительных условиях при величине окислительно-восстановительного потенциала E_h около 0,4-0,5 В. Нитрификация завершает минерализацию органических соединений азота, начатую аммонификацией, и является признаком культурного состояния почвы, а нитрификационная способность почвы в определенной степени характеризует ее плодородие. В то же время чрезмерное накопление нитратов в почве нежелательно, так как они легко вымываются и загрязняют окружающую среду. Нитрификация осуществляется в две стадии хемосинтезирующими нитрифицирующими бактериями, использующими энергию окисления аммония или нитрита для ассимиляции

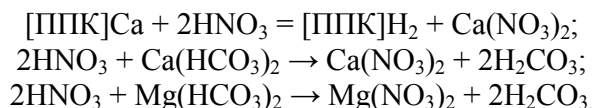
углекислоты. Сначала ион аммония окисляется бактериями родов *Nitrosomonas*, *Nitrospira*, *Nitrosococcus* и *Nitrosolobus* в нитрит-ион (первая фаза):



а затем нитрит-ион окисляется представителями родов *Nitrobacter*, *Nitrospina* и *Nitrosococcus* в нитрат-ион (вторая фаза):



Образовавшаяся азотная кислота нейтрализуется поглощенными основаниями, бикарбонатом кальция или магния:



При доступе воздуха, влажности почвы 60-70 % капиллярной влагоемкости, температуре 25-32°C и pH 6,2-8,2 нитрификация протекает интенсивно. На скорость окисления аммиака до нитратов влияет также обработка почвы, известкование и удобрения (Минеев В.Г., 1990).

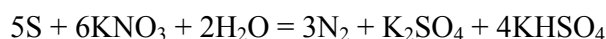
Денитрификация – потеря газообразных форм азота из почвы в анаэробных условиях. Согласно В.Н. Шапошникову (1947), под денитрификацией следует понимать окисление органических веществ за счет восстановления нитратов (нитритов), которое в анаэробных условиях может рассматриваться в качестве основного энергетического процесса. F. Allison (1966) предлагает под денитрификацией понимать восстановление микроорганизмами нитратов и нитритов до газообразного состояния – N_2O , NO , N_2 .

В терминологии почвенной микробиологии денитрификация означает использование микроорганизмами нитрата или нитрита в качестве акцептора электронов в окислительно-восстановительных реакциях, которое сопровождается образованием промежуточных и конечных продуктов восстановления, не входящих в состав клеток микроорганизмов. Денитрифицирующие микроорганизмы – определенная часть почвенных микробценозов, способная в анаэробных условиях и при наличии окисленных форм азота переходить с кислородного дыхания на нитратное с последующим освобождением более восстановленных форм азота. Г. Готшалк (1982) очень наглядно изобразил денитрификацию в виде следующей схемы:

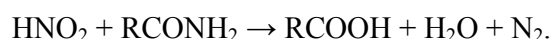


Начальная индукция синтеза ферментных систем нитратредукции проводится при наличии двух факторов: анаэробноз и присутствия нитратов. На каждом последующем этапе восстановления окисленных соединений азота восстанавливаемое соединение служит индуктором синтеза ферментов следующего этапа восстановительного процесса. Восстановление нитрата до нитрита ведет Mo-содержащий, связанный с мембраной фермент – нитратре-

дуктаза; нитрата до окиси азота – нитритредуктаза; окиси азота до закиси – редуктаза окиси азота и закиси азота до молекулярного азота – редуктаза закиси азота. Это путь диссимиляционной денитрификации (Гантимурова Н.И., 1984). Диссимиляционную денитрификацию ведут как хемоорганогетеротрофные, так и хемолитоавтотрофные бактерии. Хемоорганогетеротрофные бактерии в основном относятся к родам *Pseudomonas*, *Bacillus* и *Corynebacterium*. Из хемолитоавтотрофных бактерий диссимиляционную денитрификацию способны вести *Thiobacillus denitrificans* и *Paracoccus denitrificans*. Например, в аэробных условиях они получают энергию в процессе окисления серы, восстанавливая при этом нитраты до молекулярного азота:



Многие бактерии, актиномицеты и грибы ассимилируют нитраты в качестве источника азота и восстанавливают их до аммиака, который расходуется клеткой в процессе биосинтеза. Это путь ассимиляционной денитрификации. Как при ассимиляционной, так и при диссимиляционной денитрификации все процессы непосредственно проводятся микроорганизмами, поэтому их относят к разновидностям прямой денитрификации. Денитрификация может быть и косвенной, когда некоторые реакции идут вне клеток в результате химического взаимодействия нитритов с продуктами микробного метаболизма – аминокислотами (например, реакция Ван Слайка):



Косвенная денитрификация характерна для кислых почв при pH среды ниже 5,5 (Лукомская К.А., 1987).

Денитрификация наиболее интенсивно происходит в плохо дренированных почвах. Этот процесс, протекающий в корнеобитаемом слое, снижает обеспеченность растений азотом. Газообразные потери азота происходят не только в форме N_2 , но и в виде ряда оксидов азота. Ежедневная эмиссия N_2O из почвы в атмосферу может составлять от следовых количеств до 2-5 мг/м², причем она увеличивается во влажные, дождевые периоды при теплой погоде. Общие мировые потери азота за счет денитрификации только в пахотных почвах составляют 1,5 млн. т в год (Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002). С другой стороны, процессы денитрификации являются биологически необходимыми, поскольку способствуют устранению избытка нитратов из почв и водоемов и тем самым снижают уровень нитратного загрязнения природных вод. Более того, в ряде случаев прибегают к искусственному вызыванию процесса денитрификации с целью очищения питьевой воды от нитратов (Филимонов Д.А., 1985). По данным Дж. Андруза, П. Бримблекумба, Т. Джикелза и др. (1999), в реках Северо-Западной Европы половина общего прихода азота в дренажные воды теряется в результате процесса денитрификации до того, как эти воды достигают моря.

Азотфиксация – процесс фиксации молекулярного азота атмосферы свободноживущими и симбиотическими формами микроорганизмов. Атомы в молекуле азота соединены тремя связями, для разрыва которых требуется затратить 225 ккал/моль. Поэтому в технике необходимы очень

большие затраты энергии для того, чтобы осуществить превращение молекулярного азота в аммиак. Так, при техническом синтезе аммиака, несмотря на применение специальных катализаторов, требуется температура порядка 500°C и давление около 300-350 атм. Микроорганизмы-азотфиксаторы способны фиксировать азот при обычном атмосферном давлении и комнатной температуре. Эта их способность объясняется тем, что они содержат специфические и весьма эффективные ферменты, катализирующие отдельные реакции этого сложного процесса. Причем, у всех азотфиксирующих микроорганизмов одна и та же ферментная система, получившая название нитрогеназы. Активный центр этого фермента состоит из двух компонентов: белка, в состав которого входят молибден, железо и сера – молибдоферредоксина, и белка, содержащего железо и серу – азоферредоксина. Для связывания молекулярного азота необходимы АТФ, Mg^{2+} и поток электронов, которые могут быть получены в процессе фотосинтеза, дыхания и брожения (рис. 10; Кретович В.Л., 1978).

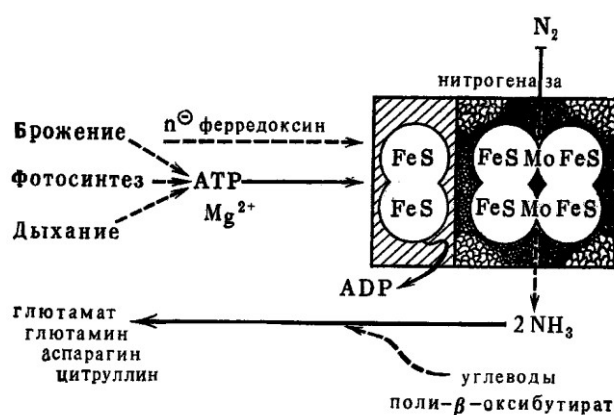


Рис. 10. Структура ферментного комплекса нитрогеназы и ее взаимосвязи с основными метаболическими процессами

АТФ взаимодействует с азоферредоксином с образованием АДФ. В результате азоферредоксин претерпевает конформационную перестройку, вследствие чего его редокс-потенциал понижается с -280 до -400 мВ. Такой восстановленный азоферредоксин передает электроны на молибдоферредоксин, где и происходит восстановление молекулярного азота до аммиака (Кретович В.Л., 1972; 1978). Как сам фермент нитрогеназа, так и процесс фиксации N_2 отличаются крайней чувствительностью к молекулярному кислороду. Это позволяет понять, почему как у свободноживущих азотфиксирующих бактерий, так и в ткани клубеньков есть особые механизмы, защищающие нитрогеназу от высокого потенциального давления кислорода.

Азотфиксирующие микроорганизмы по их связи с растением делят на не симбиотические и симбиотические. В первой группе различают свободноживущие бактерии, которые не связаны непосредственно с корневыми системами растений и ассоциативные, обитающие в ризосфере или в фитоплане. К симбиотическим микроорганизмам относятся те, которые

живут в тканях растения, стимулируя образование особых разрастаний на корнях или листьях в форме клубеньков или узелков.

Типичными представителями свободноживущих азотфиксирующих микроорганизмов являются бактерии родов *Clostridium* и *Azotobacter*. Представители рода *Clostridium* в качестве источника углерода используют различные органические соединения, источника азота – соли аммония, нитраты, а также органические азотсодержащие вещества. Энергию для процессов жизнедеятельности и азотфиксации микроорганизмы получают за счет маслянокислого брожения. Азотобактер в качестве источника углерода использует углеводы, спирты и органические кислоты. Источником азота для него служат минеральные соли и аминокислоты. При недостатке азота в среде азотобактер и бактерии рода *Clostridium* переходят к фиксации молекулярного азота. Средняя активность азотфиксации составляет 10-20 мг азота на 1 г сброженного сахара. Большую роль в биологической азотфиксации играют сине-зеленые водоросли, вклад которых в общий запас азота на рисовых полях составляет 50-100 кг/га в год, а также метаноокисляющие бактерии.

Почвы рисовых полей – один из важнейших источников метана, конечного продукта превращения органического вещества в анаэробных условиях затопленной почвы. По данным Е.А. Бонч-Осмоловской (1979), глобальное выделение метана почвами под рисом оценивают в $270 \cdot 10^6$ т в год. Образование метана – результат деятельности сложной синтрофной ассоциации метанообразующих бактерий и анаэробов, осуществляющих разложение органического вещества (Заварзин Г.А., Бонч-Осмоловская Е.А., 1981).

В.А. Романовской, Е.С. Людвиченко, И.Г. Соколовым и др. (1980) с помощью ацетиленового и изотопного методов была доказана способность к азотфиксации у широкого набора облигатных метаноокисляющих бактерий. И.К. Кравченко (1989) методом газовой хроматографии изучил окисление метана комплексом микроорганизмов почв рисовых полей. Полученные автором данные представлены в таблице 9. Как следует из результатов его исследований, среднесуточная скорость окисления метана была 0,06-0,08 мг/г почвы.

Таблица 9. Окисление метана микроорганизмами почв рисовых полей

Район, почва	Количество метана, мг/г почвы					Скорость окисления метана, мг CH_4 на 1 г почвы за 1 сут.
	время наблюдения, сут.					
	0	3	4	7	10	
Краснодарский край						
Перегноино-глеевая	3,15	1,70	0,65	0,14	0,02	0,08
Луговая	2,50	0,10	0,01	0	0	0,08
Лугово-черноземовидная	2,70	1,24	0,59	0,07	0	0,07
УССР						
Южный чернозем	3,10	2,24	0,48	0,32	0,15	0,07
Казахская ССР						
Такыровидная	2,90	2,15	1,48	0,46	0,03	0,06

В изученных И.К. Кравченко (1989) почвах рисовых полей число метаноокисляющих микроорганизмов колеблется от $6,0 \cdot 10^4$ до $6,0 \cdot 10^6$ клеток на 1 г почвы, а количество азотфиксаторов из них составляет от 30 до 70 %.

В состав метилотрофных азотфиксирующих ассоциаций входят представители родов *Xanthobacter*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium*. Как свидетельствуют Ю.Р. Малащенко, В.А. Романовская и Ю.А. Троценко (1978), микроорганизмы, окисляющие метан, составляют до 40-90 % от общего количества бактерий в почвах, обогащенных метаном.

И.К. Кравченко (1989) дал оценку потенциальных возможностей метаноокисляющих diaзотрофов. Для этого он с помощью изотопного метода сравнивал азотфиксирующую активность почв под рисом при инкубации образцов в газовой смеси с метаном и без него. Инкубация с метаном увеличивает количество азота, фиксированного почвенными бактериями, в 10-100 раз (табл. 10; Кравченко И.К., 1989). За месяц инкубации оно может достичь 30-45 мг азота на 1 кг почвы. Продуктивность использования метана комплексом diaзотрофов составляет в среднем 10-12 мг азота при окислении 1 г метана.

Таблица 10. Влияние метана на азотфиксирующую активность в образцах почв под рисом

Район, почва	Контрольная газовая смесь		Газовая смесь с метаном	
	избыток ^{15}N в почве, атом. %	зафиксированный азот, мг на 1 кг почвы за 30 сут.	избыток ^{15}N в почве, атом. %	зафиксированный азот, мг на 1 кг почвы за 30 сут.
Краснодарский край				
Перегноино-глебовая	0,023	1,15	1,499	32,33
Луговая	0,010	0,76	0,874	18,35
Лугово-черноземовидная	0,003	0,25	0,707	26,46
УССР				
Южный чернозем	0,019	0,92	2,129	45,65
Темно-каштановая	0,015	0,63	0,533	9,89
Казахская ССР				
Такыровидная	0,013	0,27	0,787	7,34

* 30 % $^{15}\text{N}_2$, 20 % O_2 , 50 % Ar ; избыток атомов % ^{15}N в N_2 составлял 40 %.

** 30 % $^{15}\text{N}_2$, 20 % O_2 , 6-12 CH_4 , 38-44 % Ar ; избыток атомов % ^{15}N в N_2 составлял 90 %.

Резюмируя результаты своих исследований, И.К. Кравченко (1989) пишет: «На наш взгляд, существуют две наиболее вероятные причины возрастания нитрогеназной активности при инкубации с метаном. Первая – активация самих метаноокисляющих азотфиксаторов, вторая – активизация трофически связанных с ними метаноокисляющих микроорганизмов. Представители всех известных родов облигатных метаноокисляющих микроорганизмов способны к азотфиксации. Развитие метаноокисляющих бактерий ведет к образованию веществ, которые могут быть использованы гетеротрофными азотфиксаторами. В почвах под рисом, где в результате затопления количество кислорода невелико, происходит неполное микробное окисление метана. Наибольший интерес среди образующихся промежуточных продуктов представляет метанол, который используют как облигатные, так и факультативные метилотрофы различных таксоно-

мических групп. Для оценки потенциальных возможностей азотфиксаторов, усваивающих метанол, мы измеряли нитрогеназную активность почвенных образцов при внесении метанола в количестве 2 мг на 1 г почвы. Нитрогеназная активность в этом случае возрастала в 6-30 раз».

Важнейшим фактором накопления биологического азота в почве служит симбиотическая азотфиксация. Симбиотические азотфиксирующие микроорганизмы представлены клубеньковыми бактериями, входящими в симбиоз с бобовыми растениями. Это представители рода *Rhizobium*. Название «клубеньковые» обусловлено способностью этих бактерий вызывать опухолевидные разрастания клеток паренхимы коры корня (Лукомская К.А., 1987). При свободном существовании в почве клубеньковые бактерии растут как сапрофиты за счет органических соединений. Заражение растения происходит только через молодые корневые волоски (рис. 11; Шлегель Г., 1987). Бактерии внедряются на самом конце или около конца волоска и растут в форме инфекционной нити до его основания. Затем такие нити, одетые целлюлозной оболочкой, проникают сквозь тонкие стенки молодых клеток эпидермиса в кору корня. Натолкнувшись здесь на одну из тетраплоидных клеток коры, нить стимулирует деление как самой этой клетки, так и соседних диплоидных клеток. Инфекционные нити разветвляются и распределяются по тетраплоидным клеткам. В результате такого разрастания тканей, вызванного *Rhizobium* при участии ростового вещества, происходит образование клубеньков. Бактерии в клубеньках размножаются очень быстро и образуют крупные клетки неправильной формы (бактероиды), объем которых может в 10-12 раз превышать

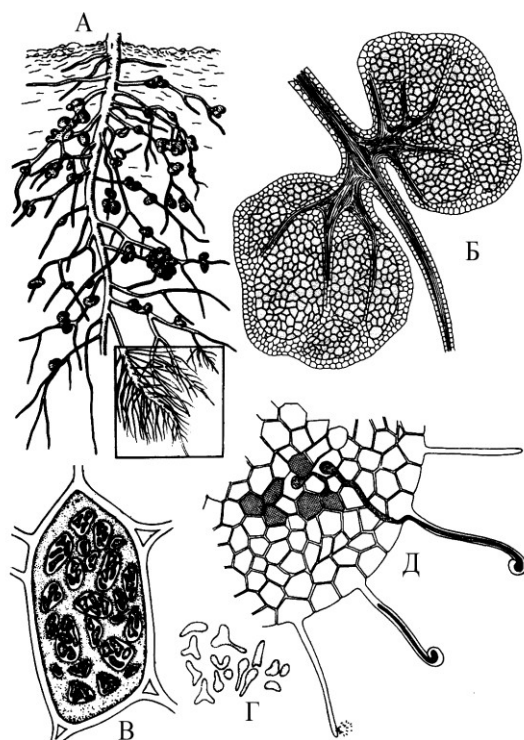


Рис. 11. Симбиотическая фиксация азота в корневых клубеньках бобовых.

А. Корень гороха с клубеньками.
 Б. Клубеньки в разрезе.
 В. Растительная клетка, заполненная бактериями (*Rhizobium*), в разрезе. Г. Бактерии находящиеся в клетках растения, приобретают необычную форму (бактероиды, инволюционные формы). Д. Внедрение бактерий через кончики корневых волосков и рост инфекционных нитей. Все рисунки сильно схематизированы.

объем свободноживущих *Rhizobium*; бактериоды располагаются по отдельности или группами, окруженные мембраной в цитоплазме растительных клеток. Ткань, заполненная бактериями, имеет красноватую окраску – она содержит пигмент леггемоглобин, родственной гемоглобину. Молекулярный азот фиксируют только те клубеньки, в которых имеется леггемоглобин; «пустые», не содержащие пигмента клубеньки, к фиксации азота не способны. Появление пигмента в ткани совпадает по времени с началом фиксации N_2 . При разрушении леггемоглобина с образованием зеленых желчных пигментов биливердинов прекращается и связывание азота. Леггемоглобин обеспечивает дыхание бактериодов и, следовательно, генерацию энергии, необходимой для азотфиксации, а также защищает нитрогеназу от губительного воздействия кислорода. Фиксация молекулярного азота происходит исключительно в бактериодах, причем 95 % фиксированного азота переходит в виде ионов аммония в цитоплазму растения – хозяина. В свою очередь клубеньковые бактерии получают от растения – хозяина продукты фотосинтеза, т. е. углеводы (Кретович В.Л., 1978). Как свидетельствуют И.П. Бабьева и Г.М. Зенова (1989), клубеньковые бактерии обеспечивают от 30 до 70 % потребности растений в азоте. По данным В.Т. Емцева и В.К. Шильниковой (1990), они могут фиксировать от 50 до 300 кг/га этого элемента.

Иммобилизация – превращение минерального азота в органический. Это происходит, когда микроорганизмы не могут удовлетворить свои потребности в азоте за счет органических веществ, которыми они питаются. В результате они поглощают минеральный азот и превращают его в органический: NH_4^+ и $NO_3^- \rightarrow R-NH_2$. В этом случае идет ассимиляция азота, иначе говоря, фактическое изъятие его из абиотического компонента почвы, что приводит к ухудшению азотного питания культурных растений. В.Т. Емцевым и В.К. Шильниковой (1990) установлено, что трансформация азотсодержащих соединений по пути минерализации или иммобилизации определяется соотношением азота и углерода в органическом веществе, вносимом в почву. Органические соединения с соотношением $C : N = 20 \dots 25 : 1$ и менее способствуют аккумуляции минерального азота в почве, а вещества с более широким соотношением этих элементов вызывают его иммобилизацию. Биологически закрепленный азот не теряется из почвы. Первоначально он представляет собой активную фазу органического вещества почвы. Затем, по мере прохождения дальнейших биохимических превращений, этот азот вовлекается в состав относительно стабильных фракций, устойчивых к микробиологическому разложению. По мнению Д.А. Коренькова (1999), иммобилизацию азота в почве следует рассматривать как положительное явление, имеющее важное агрохимическое и экологическое значение, поскольку снижается вероятность вымывания остального азота удобрений из почвы и уменьшается опасность загрязнения грунтовых вод нитратами. Этот процесс также обеспечивает частичную компенсацию расхода почвенного азота, используемого высшими растениями.

Поскольку минерализация и иммобилизация происходят одновременно, эти процессы трудно разграничить. Обычно определяют изменение количества минерального азота за данный период времени, принимая во внимание потери, обусловленные вымыванием, денитрификацией и уле-

тучиванием, и подсчитывают чистый эффект. В результате можно получить прибавку или убыль минерального азота, в последнем случае это называется нетто-иммобилизацией (Роуэлл Д., 1998).

Азоту принадлежит исключительно важная роль в питании растений. Агробиологи и растениеводы рассматривают эту проблему прежде всего с точки зрения получения максимальных урожаев сельскохозяйственных культур, так как высокая продуктивность растений зависит от повышения производства и потребления азота. Экологи связывают ее с загрязнением окружающей среды остатками азотных удобрений. Азотные удобрения легко теряются: до 50 % их расходуется на денитрификацию и на выщелачивание, которое опять завершается денитрификацией. Потери азота настолько велики, что в среднем каждый четвертый азотно-туковый завод работает вхолостую. Медики обеспокоены повышением концентрации нитратов в питьевой воде и продуктах питания, особенно в овощах. Поэтому вопрос наиболее рационального использования азотных удобрений приобретает особую актуальность (Ковда В.А., 1979). Д.А. Кореньков (1999) по обеспеченности минеральным азотом пахотные почвы делит на пять групп (табл. 11).

Таблица 11. Группировка почв по обеспеченности минеральным азотом

Группа	Обеспеченность	Содержание $N_{\text{мин}}$, кг/га в слое 0-40 см
I	Очень низкая	<60
II	Низкая	60-80
III	Средняя	81-100
IV	Хорошая	101-130
V	Высокая	>130

Обеспеченность растений азотом зависит от скорости разложения органических веществ. Однако нельзя получать высокие урожаи только благодаря мобилизации природных запасов азота даже на богатых гумусом почвах. Растения потребляют азот в больших количествах. По содержанию в растениях он занимает первое место из элементов питания, получаемых из почвы. Поэтому высокая потребность растений в азоте требует пополнения его запасов в почве (Кауричев И.С., Панов Н.П., Розов Н.Н. и др., 1989).

4.1.1.1.3. Значение азота в жизни растений

Среди элементов минерального питания особое место в жизни растений занимает азот. В среднем его содержится 1-3 % от массы сухого вещества. Этот элемент входит в состав любой аминокислоты и, следовательно, в состав всех без исключения белков, являющихся важнейшей частью протоплазмы и компонентом любой мембраны – универсальной структурой единицы клетки. Азот служит строительным материалом органелл клетки. Он входит в состав нуклеиновых кислот, являющихся носителями наследственных свойств растительного организма. Азот обязательный компонент хлорофилла, без которого немислим процесс фото-

синтеза. Этот элемент влияет на размеры и ультраструктуру хлоропластов, усиливая их гранальность; повышает содержание белков-переносчиков электронтранспортной цепи фотосинтеза, увеличивает интенсивность фотосинтеза и коэффициент полезного действия фотосинтетически активной радиации (Третьяков Н.Н., Лосева А.С., Макрушкин Н.М. и др., 1998). Азот – составная часть ростовых веществ алкалоидов и витаминов. Наконец, этот элемент входит в состав ферментов – биологических катализаторов, под влиянием которых происходят все без исключения физиолого-биохимические процессы в растительном организме.

Обмен азота в растениях происходит в четырех направлениях: 1) ассимиляция азота; 2) образование и превращение аминокислот; 3) синтез амидов, пептидов и других простых азотистых веществ; 4) образование белковых веществ и нуклеиновых кислот (Добрынина В.И., 1976; Брей С.М., 1986; Измайлов С.Ф., 1986).

Азот поступает в растения в виде ионов аммония, нитрата и нитрита. Но в естественных условиях последний редко бывает источником питания, поскольку его содержание в почве очень незначительное. Аммоний поступает в растения в форме катиона по механизму унипорта или электрогенного антипорта при участии сопутствующего аниона. Поглощение нитрата корнями растений обусловлено состоянием скоростей одновременно протекающих притока и оттока нитрата. Система поглощения нитрата вполне автономна и прямо не связана с его восстановлением. В последнее время в связи с развитием хемиосмотических и котранспортных концепций большое признание получила гипотеза обменного $\text{NO}_3^-/\text{OH}^-$ – антипорта. В ее пользу свидетельствует факт быстрого подщелачивания среды при поглощении нитрата, а также отмеченное в ряде исследований прямое сопряжение процесса редукции нитрата в растении с образованием гидроксильных ионов ($\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$) и появление OH^- -градиента на плазмалемме (Осмоловская Н.Г., 1988). Кроме перечисленных минеральных форм азота растения способны усваивать аминокислоты, амиды, полипептиды и другие водорастворимые азотосодержащие органические соединения.

Наиболее полно вопрос об использовании растениями нитратного и аммиачного азота разработан Д.Н. Прянишниковым (1965). Им была установлена равнозначность этих источников азота и изучены условия эффективного использования его растениями. Если NH_4^+ – единственный источник азота, поглощение катионов опережает поглощение анионов и выделение H^+ из корней восстанавливает равновесие зарядов. Когда же единственным источником азота оказываются NO_3^- , поглощается больше анионов, чем катионов, и баланс зарядов обеспечивается выделением OH^- или HCO_3^- (Барбер С.А., 1988). Эффективность использования различных форм азота зависит от ряда факторов. Существенное значение при этом имеет реакция среды. В слабокислой среде, при pH 5, лучше поглощаются нитраты. Наоборот, в нейтральной среде, при pH 7, преимущество имеет аммоний. На относительную скорость поглощения растениями NH_4^+ и NO_3^- оказывает влияние и температура окружающей среды. Если в растворе присутствуют оба иона, при низких положительных температурах

порядка +8°C аммоний поглощается сильнее, чем нитраты; наибольшей величины поступление NH_4^+ достигает при температуре 25°C. Поглощение NO_3^- также усиливается с увеличением температуры, опережает поглощение аммония при 23°C и продолжает нарастать достигая максимума при 35°C. Согласно Н.В. Пильщиковой (1998), физиологическая особенность процессов усвоения заключается в том, что аммоний сразу после поглощения метаболизируется в корнях, превращаясь в азот аминокислот и амидов. Концентрация аммония в тканях и пасоке обычно очень низкая. Поэтому аммонийная форма азота эффективна только при условии высокой фотосинтетической активности или достаточного количества запасных углеводов. При недостатке органических кислот аммиак не успевает связываться и может быть токсичным для растения. Как свидетельствует Н.В. Пильщикова (1998), судьба поглощенного растениями нитрата может быть различной. Поступившие нитраты либо запасаются в вакуолях клеток корня, либо подаются с пасокой в надземную систему. По данным С.Ф. Измайлова (1986), поглощенный растениями азот в нитратной форме неравномерно распределяется в пространстве растительной клетки: около 60 % нитратов в клетке сосредотачивается в вакуолях. Причем именно вакуолярный фонд, составляющий большую часть нитратов в клетке, является запасным компартментом и медленно взаимодействует с цитоплазматическим активным фондом. Это связано с тем, что нитратредуктаза, определяющая восстановление нитратов, находится в клетке вне вакуоли. На основании формирования в растениях активного и запасного фонда нитратов Д.А. Кореньков (1999) делает заключение, что методы диагностики обеспеченности растений минеральным азотом должны основываться на том факте, что в растениях ассимиляции подвергаются прежде всего вновь поступившие нитраты, а имеющиеся в запасном фонде – лишь в ограниченной степени. Эти данные о медленном включении вакуолярного фонда нитратов в метаболизм клетки ставят перед учеными-агрохимиками новые задачи по разработке более совершенной методики растительной диагностики обеспеченности растений минеральным азотом с учетом очень слабого экспорта нитратов из вакуолей.

Азот входит в состав органических соединений исключительно в восстановленной форме. Поэтому включение нитратов в обмен веществ начинается с их восстановления, которое может происходить как в корнях, так и в листьях. Относительная доля участия этих органов в редукции нитратов является видовым признаком. В связи с этим Н.В. Пильщикова (1998) выделяет три основные группы растений (рис. 12):

а) растения, практически полностью восстанавливающие нитраты в корнях и транспортирующие азот к листьям в органической форме. К этой группе относятся горох, люпин, черника, многие древесные растения;

б) растения, практически не проявляющие нитратредуктазной активности в корнях и ассимилирующие подаваемые с пасокой нитраты в листьях. Типичные представители этой группы – хлопчатник и сахарная свекла;

в) растения, способные восстанавливать нитраты как в корнях, так и в листьях. Это наиболее многочисленная группа, включающая хлебные злаки, рис, кукурузу, фасоль, сорго, овощные культуры.

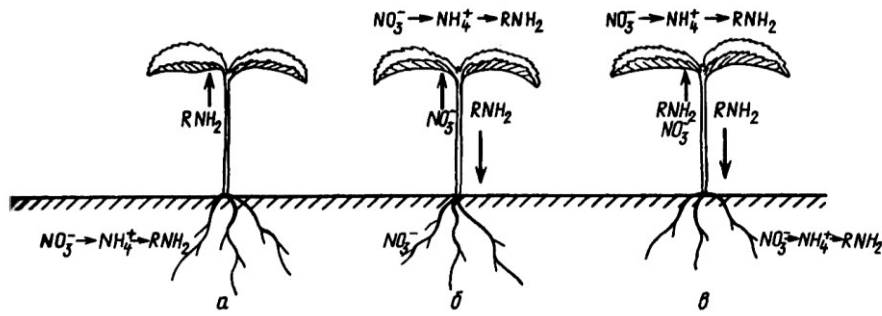
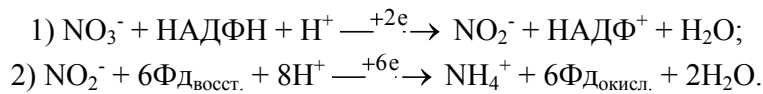


Рис. 12. Ассимиляция NO_3^- и ее топография у растений с нитратвосстанавливающей активностью: **а** – в корнях; **б** – в листьях; **в** – в корнях и листьях

Преобразование нитрата в аммиак осуществляется в две стадии, первая из которых катализируется нитратредуктазой, а вторая – нитритредуктазой:



Нитратредуктаза представляет собой молибдофлавопротеид, локализованный в цитоплазме и осуществляющий редукцию нитратов в аэробных условиях, с использованием в качестве восстановителя $НАДФН+H^+$. При добавлении нитрата к гомогенату растительной ткани индуцируется сразу несколько ферментативных активностей – НАД-зависимая нитратредуктазная, ФМН-зависимая нитратредуктазная и НАД-цитохром-С-редуктазная. Все три ферментативные активности имеют одинаковую скорость седиментации в градиенте плотности сахарозы (8s). Поэтому предполагается, что нитратредуктазный комплекс включает все три ферментативные активности, индуцируемые ионом NO_3^- (Guerrero M.G., Vega J.M., Losada M., 1981). В ферментативном комплексе нитратредуктазы выделяют две части, последовательно участвующие в переносе электронов от НАДФН к нитрату: диафоразную часть, содержащую ФАД, и терминальную нитратредуктазу, в состав которой входит молибден (рис. 13; Медведев С.С., 1998).

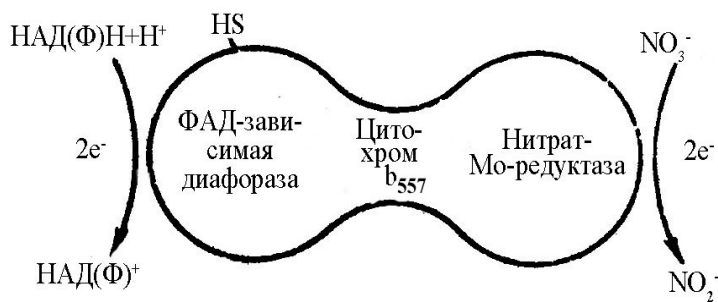


Рис. 13. Схема нитратредуктазного комплекса у растений

Промежуточным переносчиком электронов между этими двумя компонентами является цитохром b_{557} . Электроны поступают от НАДФН на ФАД и далее через цитохром b_{557} на молибден и нитрат, который восстанавливается в нитрит (Львов Н.М., 1983).

Восстановление нитратов до нитритов происходит в цитозоле клеток корня и листа. Однако В.В. Полевой (1989) не исключает возможность локализации нитратредуктазы на плазмалемме и на мембранах органелл, в частности хлоропластов, но эти ассоциации ферментов с мембранами удерживаются слабыми связями и легко разрушаются при выделении органелл (Пильщикова Н.В., 1998).

Нитриты, образующиеся на первом этапе редукции нитратов, быстро усваиваются растительными клетками и не накапливаются, что, по мнению С.С. Медведева (1998), связано с их высокой токсичностью и более высокой (в 5-20 раз) активностью нитритредуктазы по сравнению с нитратредуктазой. Поэтому в процессе восстановления нитратов до аммиака лимитирующей стадией является процесс редукции нитрата до нитрита. Нитритредуктаза растений представляет собой относительно низкомолекулярный белок, содержащий железосерный центр и сирогем и имеющий в качестве донора электронов ферредоксин. Согласно С.С. Медведеву (1998), восстановление нитритов происходит следующим образом: электроны от ферредоксина поступают через железосерные кластеры на сирогем. Восстановленный сирогем взаимодействует с нитритом, образуя комплекс нитрит-сирогем, который после получения электрона превращается в комплекс NO-сирогем. Дальнейшее восстановление этого комплекса в комплекс фермент-аммиак, по мнению Н.П. Львова (1983), происходит путем присоединения еще пяти электронов. Процесс редукции нитритов, катализируемый нитритредуктазой, как и первый этап восстановления нитрата, может происходить и в листьях, и в корнях. В листьях нитритредуктаза локализована в хлоропластах и в качестве донора электронов использует восстановленный в световой фазе фотосинтеза ферредоксин (ФД). В корнях NO_2^- восстанавливается в пропластидах с использованием НАДФН, образующегося в пентозофосфатном пути дыхания (Полевой В.В., 1989).

Аммиак, поступивший в растение извне, образовавшийся при восстановлении нитритов или в процессе фиксации молекулярного азота, далее усваивается растениями в результате восстановительного аминирования кетокислот, поставляемых дыханием. Первичная ассимиляция аммиака происходит с участием таких ферментов, как глутаматдегидрогеназа, аспартатдегидрогеназа, глутаминсинтетаза, аспарагинсинтетаза, аланиндегидрогеназа, глициндегидрогеназа и карбомиилфосфатсинтетаза.

Включившись в аминокислоты и амиды, азот далее может переходить на другие углеродсодержащие вещества. Наиболее активно участвуют в метаболизации аммиака глутаминовая и аспарагиновая кислоты, их амиды, а также карбомиилфосфат. Эти соединения образуют пул азотсодержащих веществ, из которых этот элемент может расходоваться на нужды растительного организма.

В процессе трансляции генетическая информация, которая содержится в линейной последовательности рибонуклеотидов молекул мРНК, преобразу-

ется в линейную последовательность аминокислот, составляющих различные структурные и ферментативные белки клетки. В клетках растений со-держатся три различные системы синтеза белка, локализованные в цитоплазме клетки, в митохондриях и в хлоропластах. Процесс биосинтеза белка С.М. Брей (1986) подразделяет на четыре этапа: 1) активация аминокислот и синтез аминоацил – тРНК; 2) инициация образования пептидной цепи; 3) элонгация пептидной цепи; 4) терминация синтеза пептидной цепи.

Имеются различия в азотном обмене у C_3 - и C_4 -растений. По данным Н.Н. Тищенко и И.М. Магомедова (1988), интенсивность азотного обмена у C_4 -растений выше, чем у C_3 -растений. Азот для растений является лимитирующим элементом. В метаболизме он постоянно обновляется в составе конституционных и запасных веществ. Потребность в этом элементе растения испытывают с момента прорастания семян, образования корневой системы и роста. Азот регулирует толщину клеточных стенок, продолжительность фаз клеточного деления и характер их дифференциации, а также жизненно важные физиолого-биохимические процессы. В онтогенезе растительного организма содержание азота в вегетативной массе увеличивается до фазы цветения, а затем уменьшается за счет оттока в формирующиеся генеративные органы. Максимальное количество азота содержится в зерне, несколько меньше его в листьях, а минимум – в стеблях. При недостатке азота тормозится рост растений, ослабляется образование боковых побегов и кущение у злаков, уменьшается площадь листьев. Все это приводит к сокращению периода вегетативного роста, снижению фотосинтетического потенциала растения и чистой продуктивности фотосинтеза. Одновременно при этом уменьшается масса корней, но соотношение корней и надземной части при этом может несколько возрасти. Одно из ранних проявлений азотного дефицита – бледно-зеленая окраска листьев, вызванная ослаблением синтеза хлорофилла. Длительное азотное голодание ведет к разрушению хлорофилла и серьезному нарушению энергетического обмена растительного организма. Растения слабее используют световую энергию, раньше наступает световое насыщение, а компенсационная точка достигается при более высокой интенсивности света. Интенсивность дыхания несколько возрастает, но уменьшаются сопряженность окисления с фосфорилированием и выработка аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Кроме того, при азотном голодании растений энергетические затраты на поддержание структуры протоплазмы значительно возрастают. Все это приводит к снижению продуктивности.

Избыточное количество азота в почве также приводит к отрицательным последствиям, в частности, – к израстанию вегетативной массы, увеличению вегетационного периода, снижению урожая и ухудшению его качества.

4.1.1.1.4. Азот в организме человека и животных

В живом организме постоянно происходит одновременно и разрушение клеток, и воспроизводство их, идет непрерывающийся распад и синтез белков. Исходным материалом для образования и обновления белков организма служат поступающие с пищей белки и некоторые другие азотсодержащие вещества. Белки пищи, прежде чем быть использованными организмом животного, предварительно расщепляются до составляющих их

аминокислот. Продукты переваривания белков переносятся в ткани, главным образом циркулирующей кровью, в виде свободных аминокислот и низкомолекулярных пептидов. Фонд аминокислот, образующийся в результате ферментативного расщепления пищи или продуктов распада тканей, расходуется на биосинтез белков, ферментов и гормонов, свойственных только данному организму, а также на энергетические затраты и образование конечных продуктов обмена, подлежащих выведению. Функциональные группы аминокислот широко вовлекаются в различные реакции обмена веществ (Москалев Ю.И., 1985).

По данным Дж. Эмсли (1993), в организме условно среднего человека содержится 1,8 кг азота. Концентрация этого элемента в костной ткани составляет 4,3 %, мышечной ткани – 7,2 %. К. Voshida (1980) при изучении метаболизма оксида ^{15}N установил, что радионуклид содержится в крови, сыворотке, эритроцитах и моче (наиболее высокий уровень). Накопление ^{15}N в легких, трахее, печени, почках и мышцах незначительно. В эритроцитах содержится почти в 4 раза больше азота, чем в плазме крови.

Поступление азота с пищей зависит от содержания в ней белков и колеблется в пределах $7,13-15,87 \text{ г}\cdot\text{сут.}^{-1}$. От ежедневно поступающего с пищей количества с мочой выделяется 93,7 % азота и всего 6,3 % с калом. Если за основу взять содержание азота во всем организме, то потери его с мочой составляют 0,72 %. Концентрация азота в поте равна 12-200 мг/100 мл. Суточное выделение азота с потом у взрослых составляет 300-360 мг, у детей до 1 года – 53-173 мг. Потери азота с волосами составляют 0,24 мг/сут. В слюне его содержится 90 мг/100 мл, но теряется мало (Заикина Т.И., 1990).

4.1.1.2. Водород

Водород и его изотопы не инертные газы, но в некоторых отношениях напоминают их по своему поведению. Так, например, водорода так же много, как и гелия в веществе звезд, и так же мало, как и гелия в атмосфере Земли. Иными словами – «космический» водород сохранился на Земле только в виде соединения воды. Весь водород атмосферы, как и гелий, вторичный. Он возник в результате многочисленных химических реакций, происходящих в земной коре, с водой.

А.П. Виноградов, 1959

Когда запасы водорода иссякнут, жизнь во Вселенной станет невозможной – и потому, что погаснут солнца, и потому, что не станет воды...

В.Е. Жвирблис, 1977

4.1.1.2.1. Химия и история открытия водорода

Водород – химический элемент, первый по порядковому номеру в периодической системе Д.И. Менделеева; атомная масса 1,00797. В природе встречаются два стабильных изотопа водорода: ^1H (легкий водород или протий) и ^2H (тяжелый водород или дейтерий – D), относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 99,985 и 0,015 %. Искусственно

получен радиоактивный изотоп – сверхтяжелый водород, или тритий (^3H или T), с мягким β -излучением и периодом полураспада 12,262 г. Синтезирован также крайне неустойчивый изотоп ^4H . Массовые числа изотопов ^1H , ^2H , ^3H и ^4H – соответственно 1, 2, 3 и 4 указывают на то, что ядро атома протия содержит только 1 протон, дейтерия – 1 протон и 1 нейтрон, трития – 1 протон и 2 нейтрона, ^4H – 1 протон и 3 нейтрона (Вайсберг С.Э., 1971).

Атом водорода имеет наиболее простое строение среди атомов всех других элементов: он состоит из ядра и одного электрона. Энергия связи электрона с ядром составляет 13,595 эВ. Нейтральный атом водорода может присоединять и второй электрон, образуя отрицательный ион H^- ; при этом энергия связи второго электрона с нейтральным атомом составляет 0,78 эВ. Атомный радиус 78, ионный: H^- – 154, H^+ – 10^{-5} , ковалентный – 30, вандерваальсов – 120 пм. Электроотрицательность (способность атома притягивать к себе электроны): по Полингу 2,20; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 1,00, по Клементи 1,00, по Фрезе-Фишеру 1,00 (Эмсли Дж., 1993). При обычных условиях водород – газ; не имеет запаха и вкуса. Это один из самых удивительных элементов периодической системы, открытие которого стало ключом к решению многих проблем химической теории. Элемент, атом которого, теряя единственный валентный электрон, становится «голым» протоном. И поэтому химия водорода – это единственная в своем роде химия элементарной частицы.

Д.И. Менделеев назвал водород наиболее типическим из типических элементов: ведь именно водородом начинается естественный ряд химических элементов. И такой удивительный элемент легко доступен. Еще в трудах химиков XVI-XVII вв. неоднократно упоминалось о выделении горючего газа при действии кислот на металлы. Среди тех, кому удалось наблюдать выделение загадочной разновидности воздуха, был наш великий соотечественник М.В. Ломоносов. В 1745 г. он написал диссертацию под названием «О металлическом блеске». В ней находим следующие слова: «При растворении какого-либо неблагородного металла, особенно железа, в кислотных спиртах из отверстия склянки вырывается горючий пар...». А стало быть, не что иное, как водород, наблюдал М.В. Ломоносов. В 1766 г. Г. Кавендиш собрал и исследовал выделяющийся газ, назвал его «горючий воздух». Однако, будучи сторонником теории флогистона, Г. Кавендиш полагал, что этот газ и есть чистый флогистон. В 1783 г. А. Лавуазье путем анализа и синтеза воды доказал сложность ее состава, а в 1787 г. определил «горючий воздух» как новый элемент и дал ему современное название *hydrogene* (от греческого *hydro* – вода и *gennaio* – рождаю), что означает «рождающий воду». Этот корень употребляется в названиях соединений водорода и процессов с его участием. Современное русское наименование «водород» было введено М.Ф. Соловьевым в 1824 г, а символ H был предложен И.Я. Берцелиусом (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

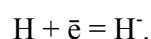
В 1932 г. американцы Г. Юри, Ф. Брикведде и Г. Мэрфи в остатке после испарения жидкого водорода спектроскопическим методом нашли тяжелый изотоп водорода с массовым числом 2. В атмосфере же он был обнаружен только в 1941 г. Название «дейтерий» происходит от греческого слова дейтерос, означающего «другой, второй». Следующий изотоп с массовым числом 3 – тритий (от греческого слова тритос – «третий») – является радиоак-

тивным, и был открыт в 1934 г. в Англии М. Олифантом, П. Гартеком и Э. Резерфордом. За основным изотопом ^1H водорода закрепилось название «протий». Это единственный случай в химии, когда изотопы одного и того же элемента имеют различные названия и символы (H, D и T).

Водород, являющийся s-элементом, в различных вариантах периодической системы помещают то вместе со щелочными металлами, то с галогенами, а иногда рассматривают отдельно. Действительно, он сходен со щелочными металлами, т. к. образует положительный ион H^+ , взаимодействует с неметаллами и обладает восстановительной способностью. Сродство к электрону и электроотрицательность у водорода меньше, чем у галогенов. Тем не менее, он имеет гораздо больше сходства с галогенами, чем со щелочными металлами. В гидридах активных металлов (NaH , CaH_2) содержится ион H^- , подобный ионам F^- в галогенидах (NaCl , CaCl_2). Молекулы водорода и галогенов двухатомны. Для водорода, как для фтора или хлора, характерны газобразное состояние и неметаллические свойства. Энергия ионизации водорода и галогенов довольно близки. Известны также однотипные соединения водорода (KBrH_4 или KAlH_4) и галогенов (KBrF_4 или KAlCl_4). Атомы водорода легко замещаются атомами галогенов в органических соединениях. Кроме того, водород имеет ряд индивидуальных особенностей, связанных с тем, что его валентный электрон находится непосредственно в сфере действия атомного ядра. Например, протон не образует соединений с ионной связью. Особенности строения атома водорода обусловлено также существование водородной связи (Книжник А.З., Берлянд А.С, Ершов Ю.А., 2000).

Ядром атома водорода является элементарная частица – протон весьма малых размеров (10^{-15} м), а электронная оболочка образована одним единственным электроном. Между ядром и валентным электроном нет ослабляющих их взаимодействие экранирующих электронных оболочек, имеющих у других элементов. Для отрыва электрона от атома водорода нужна значительная затрата энергии. Потенциал ионизации водорода равен 1310 кДж/моль. Он намного больше первых потенциалов ионизации атомов щелочных металлов (для лития 529 кДж/моль) и близок к первым потенциалам ионизации атомов галогенов (для фтора 1682 кДж/моль, для хлора 1255 кДж/моль).

Для достройки наружного электронного слоя до конфигурации $1s^2$ атому водорода не хватает одного электрона. При присоединении этого электрона образуется отрицательно заряженный гидрид-ион H^- :



Выделяющаяся при этом энергия сродства к электрону не слишком велика. Она равняется 67,4 кДж/моль. Следовательно, потенциал ионизации атома H велик, а сродство к электрону мало. Поэтому электроотрицательность водорода имеет значение 2,2 - среднее между электроотрицательностями галогенов и щелочных металлов. Сочетание этих свойств атома водорода порождает особенности его связей и химического поведения его соединений. Положительно заряженный катион водорода H^+ , образующийся в результате потери атомом водорода единственного электрона, представляет собой не что иное, как элементарную частицу – протон. Малые размеры протона и его сильное электростатическое поле являются причиной того, что катион H^+

очень активно взаимодействует с электронными облаками окружающих его атомов. Поэтому в веществе катион H^+ в свободном виде не существует, он всегда связан с другими атомами или молекулами. Для водорода наиболее характерны ковалентные соединения с обобществленной электронной парой и σ -связью. Преимущественно ковалентные σ -связи водород образует со всеми р-элементами, в т. ч. с важнейшими биогенными элементами. Эти связи характеризуются значительной прочностью и заметной полярностью, которая может быть различной по значению и даже знаку в зависимости от электроотрицательности элемента, образующего связь с водородом:

Связь	H–H	C–H	N–H	O–H	F–H	Si–H	P–H	S–H	Cl–H
Энергия связи, кДж/моль	436	413	391	463	563	323	322	339	432
Заряд атома H	0	+0,065	+0,27	+0,33	+0,42	–0,01	+0,05	+0,10	+0,18

Водород в обычном состоянии при низких температурах мало активен, без нагревания реагирует лишь с F_2 и на свету с Cl_2 . С неметаллами водород взаимодействует активнее, чем с металлами. С кислородом реагирует практически необратимо, образуя воду с выделением 285,7 МДж/моль тепла. С азотом в присутствии катализатора при повышенных температурах и давлениях водород образует аммиак, с галогенами – галогеноводороды, халькогенами – гидриды: H_2S и H_2Te . С углеродом водород реагирует только при высоких температурах, образуя углеводороды. Водород легко отдает свой электрон, в растворе отрывается в виде протона от многих соединений, обуславливая их кислотные свойства. В водных растворах H^+ образует с молекулой воды ион гидроксония H_3O^+ . Входя в состав молекул различных соединений, водород склонен образовывать со многими электроотрицательными элементами (F, O, N, C, B, Cl, S, P) водородную связь – слабую связь физической природы, которая образуется между молекулами, содержащими электроотрицательные атомы (кислород O, азот N), имеющими неподеленную электронную пару, и молекулами, в которых атом водорода имеет небольшой положительный заряд. В целом можно сказать, что водород образует связи следующих типов: почти неполярные ковалентные (Si–H, C–H, P–H), полярные с положительным зарядом атома водорода (F–H, O–H, N–H), ионные с участием аниона H^- , водородные связи, мостиковые трехцентровые связи, например, в B_2H_6 (Князев Д.А., Смарыгин С.Н., 1990).

4.1.1.2.2. Распространение водорода в природе

Водород – один из наиболее распространенных элементов в природе. Его кларк в земной коре равен 1,0 %. Но атомная масса водорода очень мала, и это кажущееся небольшим содержание означает, что из каждых 100 атомов на Земле 17 являются атомами водорода. Общее содержание водорода в тропосфере Земли составляет 2,2 млрд. т (Умаров М.М., 1999).

Главными концентраторами водорода являются гидросфера, живое вещество и его производные – торф, угли, битумы (рис. 14; Перельман А.И., 1972). Кларки концентрации в живом веществе и гидросфере почти совпадают. Это еще раз подчеркивает их близость: живое вещество – «одухотворенная вода».

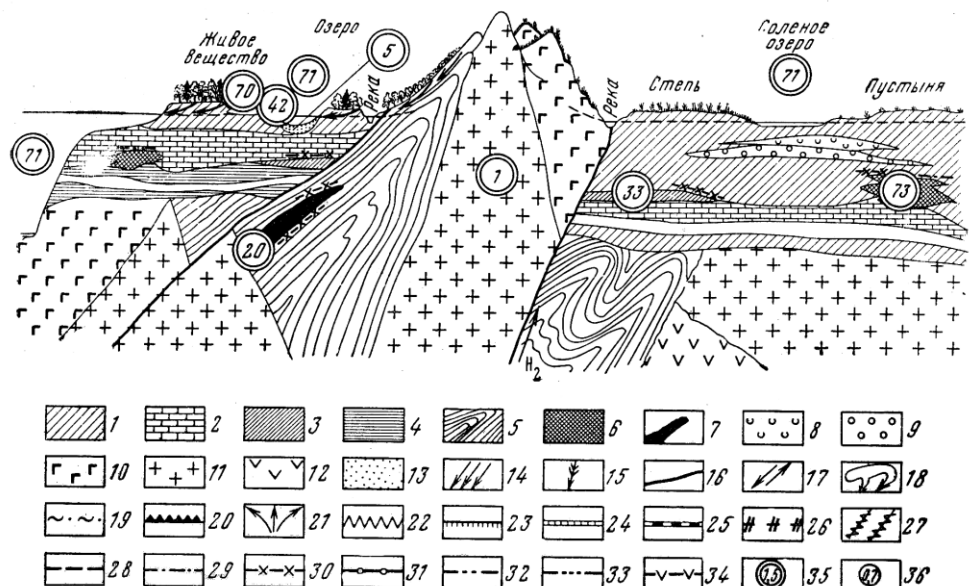


Рис. 14. Геохимия водорода в зоне гипергенеза

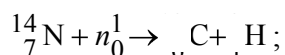
1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислотное выщелачивание; 15 – сернокислотное выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. Кларки концентрации: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

По талассофильности (111) водород отстает только от хлора, превосходя все остальные элементы. По биофильности (70) он занимает третье место после углерода – 780, и азота – 160, намного опережая все последующие элементы; ближайший кислород – 1,5 (прил. 2; Перельман А.И., 1972).

Во Вселенной водород – самый распространенный химический элемент: его атомов в сотни раз больше, чем атомов других элементов. Например, Солнце на 75 % в виде плазмы состоит из водорода и на 25 % из гелия. Водород является составной частью атмосферы. В нижних ее слоях концентрация этого газа составляет $0,53 \cdot 10^{-4} \%$, а общее содержание достигает $2,18 \cdot 10^9$ т. Ежегодно в атмосферу поступает около $23 \cdot 10^6$ т молекулярного водорода. Из этого количества примерно $13-20 \cdot 10^6$ т имеет антропогенное происхождение. По мнению Е.Н. Кондратьевой и И.Н. Гоготова (1981), происходит также образование некоторого количества водорода при фотохимическом окислении метана в тропосфере. В небольшом количестве он также может поступать в атмосферу из вулканических газов. Большая часть остального учтенного водорода образуется в результате деятельности хемотрофных микроорганизмов, обитающих в водах и в почве. В атмосфере горячих звезд, температура которых выше 5000°C , не могут существовать никакие химические соединения, и водород там находится в виде свободных атомов. В атмосфере холодных звезд содержится молекулярный водород

H₂. На поверхности Земного шара этот элемент находится в виде множества соединений: это свободная вода, кристаллизационная вода минералов, метан и углеводороды, разнообразные гидроксиды, образующие многие минералы, органические вещества биомассы растений и животных, органическое вещество почвы. Например, в воде связанного водорода 11,11 %, в растительных и животных организмах около 6,5 % сухой массы. Кроме того, водород входит в состав нефти, природных газов, углей, глин и других минеральных образований. В виде потока протонов водород входит в состав корпускулярного излучения Солнца и космических лучей.

Сверхтяжелый водород, т. е. тритий, образуется в верхних слоях атмосферы в результате следующих реакций: взаимодействия нейтронов вторичного космического излучения с ядрами атомов азота



расщепления ядер различных элементов космическими лучами большой энергии; термоядерных реакций, осуществляемых при взрывах водородных бомб. Взрывы приводят к увеличению концентрации трития в дождевой воде в 10-100 раз. В водах океанов содержится около 800 г трития, в континентальных водах – 9 г, в атмосфере – 18 г. Годовая продукция космогенного трития $(5,55-11,1) \cdot 10^{10}$ МБк, общее количество трития на планете $(92,5-185,0) \cdot 10^{10}$ МБк. При этом 65 % содержится в океане, 27 % – в водоемах континентов и литосфере, 8 % – в атмосфере. Средний естественный уровень трития в поверхностном слое воды океанов $0,74 \cdot 10^{-5}$ Бк/г. Концентрация трития в подпочвенных водах значительно меньше, чем в морской воде и осадках. В период испытательных термоядерных взрывов в 1952-1962 гг. в атмосферу поступило $182 \cdot 10^{12}$ МБк трития (Журавлев В.Ф., 1990).

Возникновение на Земле живой материи обусловило возможность беспрерывной циркуляции в биосфере химических элементов, перехода их из внешней среды в организмы и обратно. Эта циркуляция химических элементов и получила название биогеохимических круговоротов. Биогеохимический круговорот представляет собой часть биотического круговорота, включающую обменные циклы химических элементов абиотического происхождения, без которых не может существовать живое вещество (Черников В.А., Алексахин Р.М., Голубев А.В. и др., 2000). Из циклических процессов в биосфере один из наиболее мощных – круговорот воды (рис. 15; Пенмэн Х., 1972). Вода – важнейший оксид водорода. Она покрывает около $\frac{3}{4}$ поверхности нашей планеты. Вода не только образует гидросферу, но содержится также в литосфере, атмосфере и биосфере Земли. Ее распространенные виды: вода морей и океанов, речная, дождевая (и снеговая) вода, подземные (почвенные, грунтовые, минеральные) воды, кроме того, водяные пары всегда присутствуют в воздухе.

В животных и растительных организмах доля воды составляет от 50 до 90 % их массы. Например, тело человека массой 70 кг содержит 49 кг воды, или 70 %. При продолжительности жизни 70 лет человек выпивает около 25 т воды. В организмах медуз около 98 %, а в таких плодах, как огурцы или арбузы, – более 90 % воды.

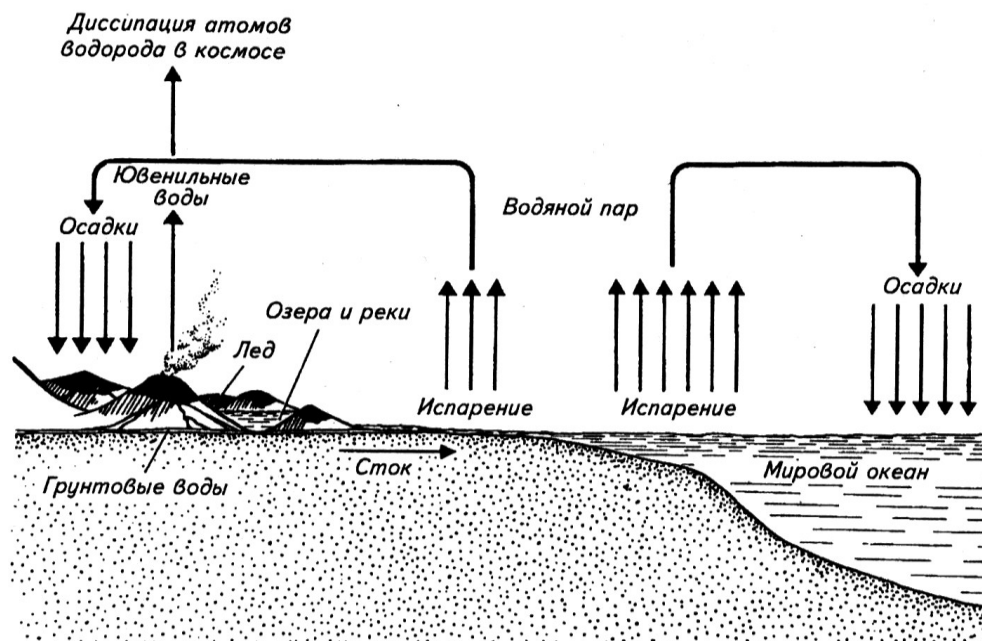
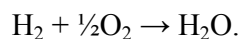


Рис. 15. Круговорот воды в биосфере

Во влажном воздухе все вещества более или менее прочно удерживают воду своей поверхностью или порами. Такую воду называют гигроскопической, она не связана с веществами химически. Природная вода всегда содержит растворимые и нерастворимые примеси. Последние представляют собой взвешенную в воде твердую фазу, отделяемую обычно фильтрованием. По содержанию растворенных веществ природные воды делят на пресные, в которых не более 0,05 % солей, и соленые. Морские воды содержат в среднем 3,5 % солей с большими отклонениями от этой величины (Хомченко Г.П., Цитович И.К., 1987).

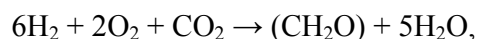
Ежегодно через атмосферу проходит более 520 тыс. м³ влаги. Для создания массы растительности, существовавшей до вмешательства человека, по расчетам В.В. Добровольского (1998), было расщеплено $1,8 \cdot 10^{12}$ т воды и соответственно связано $0,3 \cdot 10^{12}$ т водорода. В настоящее время в процессе фотосинтеза природной растительностью на суше и фотосинтетиками в океане в течение года расщепляется $200 \cdot 10^9$ т воды и в органическом веществе связывается около $35 \cdot 10^9$ т водорода (Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

В трансформации и геохимической миграции водорода в биосфере главную роль играют водородные бактерии – прокариоты, способные получать энергию путем окисления молекулярного водорода с участием O_2 , а все вещества клетки строить из углерода CO_2 . Таким образом, водородные бактерии – это хемолитоавтотрофы, растущие при окислении H_2 в аэробных условиях:



Помимо окисления для получения энергии, молекулярный водород используется в конструктивном метаболизме. Как показали исследования М.В. Гусева и Л.А. Минеева (1985), соотношение между потреблением

растущей культурой водородных бактерий H_2 , O_2 и CO_2 и синтезом вещества клеток (CH_2O) соответствует следующему уравнению:



из которого видно, что на 5 молекул H_2 , окисленного в процессе дыхания, приходится 1 молекула H_2 , затрачиваемого на образование биомассы. Согласно расчетам, проведенным М.И. Умаровым (1999), потребление молекулярного водорода микроорганизмами в почвах может достигать 120 млн. т в год и в значительной степени в результате их деятельности концентрация водорода в атмосфере поддерживается на относительно постоянном уровне – 0,5-0,6 частей на миллион (ppv).

В земной коре свободный водород неустойчив. Он быстро соединяется с кислородом, образуя воду. Кроме того, он, благодаря своей легчайшей массе, способен диссипировать, т. е. улетучиваться, в космос. Однако достаточно большое количество газообразного водорода поступает на поверхность Земли при вулканических извержениях. Значительное количество молекулярного водорода образуется в результате промышленных процессов и работы транспорта (Орлов Д.С., Демин В.А., 1999). Постоянно образуется газообразный водород и в результате различных химических реакций, а также деятельности микроорганизмов, разлагающих органическое вещество в анаэробных условиях. Тем не менее, наблюдается постепенное накопление кислорода в атмосфере планеты, что связано и с диссипацией водорода.

Организмы закрепляют водород в биосфере планеты, связывая его не только в органическом веществе, но и участвуя в фиксации водорода минеральным веществом почвы. Это, по мнению Д.С. Орлова и О.С. Безугловой (2000), становится возможным в результате диссоциации кислотных продуктов метаболизма с высвобождением иона H^+ . Последний, как правило, с молекулой воды образует посредством водородных связей ион гидроксония. При поглощении иона H_3O^+ гипогенными силикатами происходит трансформация их кристаллохимических структур в глинистые минералы. Как подчеркивает В.В. Добровольский (1998), интенсивность продуцирования кислотных метаболитов живыми организмами является весомым фактором гипергенного преобразования кристаллических горных пород и образования коры выветривания.

Главный источник биогенного водорода – деятельность микроорганизмов в почве. Они не только выделяют водород, но и сами его потребляют (рис. 16; Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989). Продуцируемый микроорганизмами водород оценивают в 10-18 % от его общего количества, а цифры, характеризующие связывание H_2 почвой, колеблются от $16 \cdot 10^6$ до $120 \cdot 10^6$ т/год.

Микробиологические процессы образования водорода подробно описаны Е.Н. Кондратьевой и И.Н. Гоговым (1981). По их мнению, исходными субстратами для образования хемотрофными микроорганизмами водорода могут служить разные сахара, некоторые спирты, органические кислоты, аминокислоты, пурины, пиримидины и другие азотсодержащие низкомолекулярные вещества, а также полимерные соединения, такие, как белки, крахмал, декстраны, пектин и целлюлоза. Возможно выделение водорода даже при разложении CO . В этом процессе задействованы многие группы

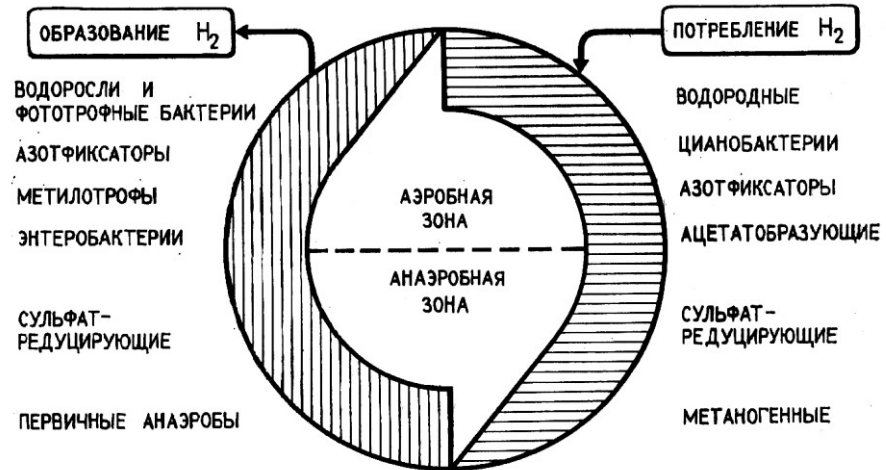
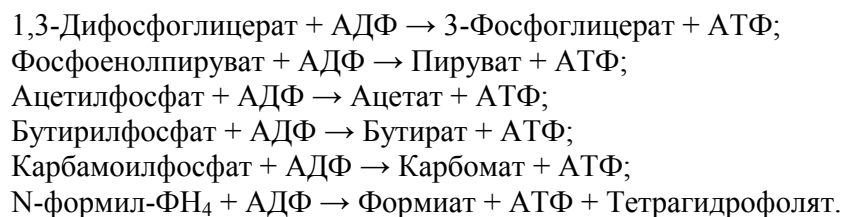


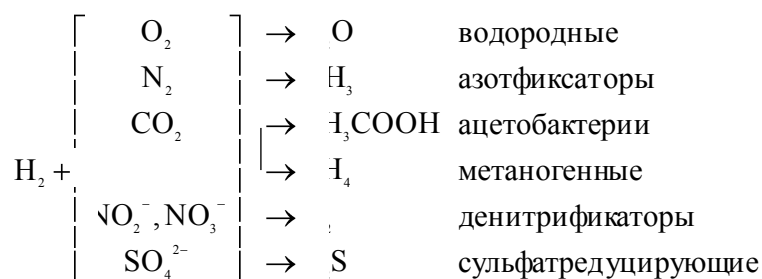
Рис. 16. Образование и потребление водорода

микроорганизмов. Первичные анаэробы, осуществляющие брожение, при этом выступают в роли главных генераторов водорода в анаэробной зоне. К облигатным вторичным анаэробам, образующим водород, относятся сульфатредуцирующие бактерии, к факультативным – энтеробактерии. В анаэробных условиях водород образуют некоторые простейшие – симбионты животных, обитающие в их кишечном тракте. В аэробной зоне водород продуцируют хемотрофные азотфиксаторы (*Azotobacter*, *Azospirillum*, некоторые *Rhizobium*), метилотрофы и фототрофные организмы – водоросли, цианобактерии, пурпурные и зеленые бактерии. Механизмы образования водорода у многочисленных групп микроорганизмов, участвующих в этом процессе, весьма различны. У большинства хемотрофных бактерий образование водорода сопряжено с процессами получения энергии в результате анаэробного разложения по типу брожений разных субстратов. Брожения, как известно, представляют собой окислительно-восстановительные превращения органических веществ без участия молекулярного кислорода и сопряжены с образованием АТФ на субстратном уровне. Число реакций, ведущих непосредственно к синтезу АТФ при брожениях, сравнительно невелико:



Из них особенно важное значение в энергетическом метаболизме многих анаэробов, выделяющих водород, имеет образование АТФ из ацетилфосфата (Кондратьева Е.Н., Гоготов И.Н., 1981). Конечным акцептором электронов выступают протоны H^+ , что определяется наличием специфического

фермента – гидрогеназы, катализирующего реакцию $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$. Переносчик электронов, с которым взаимодействует гидрогеназа – железосодержащий фермент ферредоксин. У азотфиксаторов в образовании водорода принимает участие Fe-Mo-содержащий фермент нитрогеназа, который катализирует восстановление не только азота, но и протонов H^+ при условиях, ограничивающих азотфиксацию. Этот процесс идет с затратой АТФ. Нитрогеназа катализирует образование водорода и у фототрофных азотфиксаторов. У водорослей и не фиксирующих азот цианобактерий выделение водорода связано с фотолизом воды. Таким образом, условия, способствующие активному образованию водорода в почве, сводятся к наличию в анаэробной зоне сбраживаемых органических субстратов, а в аэробной зоне – присутствию железа и молибдена, ограничению доступа молекулярного азота и активации фотосинтеза цианобактерий и водорослей. Как показали исследования И.П. Бабьевой и Г.М. Зеновой (1989), образующийся в почве водород активно поглощается «бактериальным фильтром». Потребление водорода микроорганизмами происходит наиболее активно в аэробной зоне, хотя частично он потребляется и вторичными анаэробами. Водород используют разными путями и с участием разных акцепторов электрона микроорганизмы многих таксономических, трофических и физиологических групп:



Бактерии, окисляющие в аэробных условиях молекулярный водород с использованием кислорода как конечного акцептора электронов, объединяют в группу водородных бактерий. Почти все они – факультативные автотрофы. Некоторые из них ассимилируют N_2 , а в анаэробных условиях способны к окислению водорода кислородом нитратов или нитритов, восстанавливая их до N_2 . С таксономической точки зрения к водородным бактериям относят грамтрицательные *Hydrogenomonas*, *Alcaligenes*, почкующиеся *Vlastobacter*, *Nuphromicrobium*, а также грамположительные коринеподобные бактерии рода *Arthrobacter* и некоторые виды споровых рода *Bacillus*. Таким образом, хемолитоавтотрофия на основе окисления водорода – более распространенное среди бактерий явление, чем при окислении других неорганических субстратов.

Наличие в природе водородокисляющих азотфиксирующих бактерий представляет большой интерес. И.К. Кравченко (1989) дана оценка потенциальной активности водородных азотфиксаторов почв рисовых полей ряда районов бывшего СССР. Определение им азотфиксирующей активности образцов почв рисовых полей при инкубации в атмосфере водородной газовой смеси (H_2 – 40 %, CO_2 – 10 %, воздух – 50 % по объему) показало, что

количество азота, связанного почвенными бактериями, в этом случае значительно возрастает по сравнению с контролем. Например, для лугово-черноземовидной почвы активность азотфиксации в контроле составляла 0,05 мг азота, а при инкубации с водородом – 4,16 мг. Для такыровидной почвы активность возросла с 0,43 до 7,89 мг азота. Как свидетельствует автор, водородокисляющие diaзотрофы распространены во всех изученных почвах рисовых полей. В большинстве почв их количество невелико и варьирует от 2 до 60 тыс. клеток на 1 г почвы. Исключением является такыровидная почва, в которой количество этих бактерий достигает 2,5-4,5 млн. клеток, составляя одну из ведущих по численности группу diaзотрофов.

Изучение накопительных культур водородокисляющих diaзотрофов показало, что они представляют собой многокомпонентные устойчивые комплексы, в состав которых входят бактерии родов *Xanthobacter*, *Pseudomonas*, *Azospirillum*. Водородокисляющие diaзотрофы развиваются ассоциативно и преимущественно в ризосфере растений риса. Молекулярный водород образуется также в хорошо аэрируемых экосистемах, например в почвах, на которых растут соя, фасоль, клевер и другие бобовые растения. Он освобождается в результате реакции, катализируемой нитрогеназой, и диффундирует из бактериоидов корневых клубеньков в окружающую среду (Шлегель Г., 1987). Схема рециклизации водорода у клубеньковых бактерий приведена на рисунке 17 (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

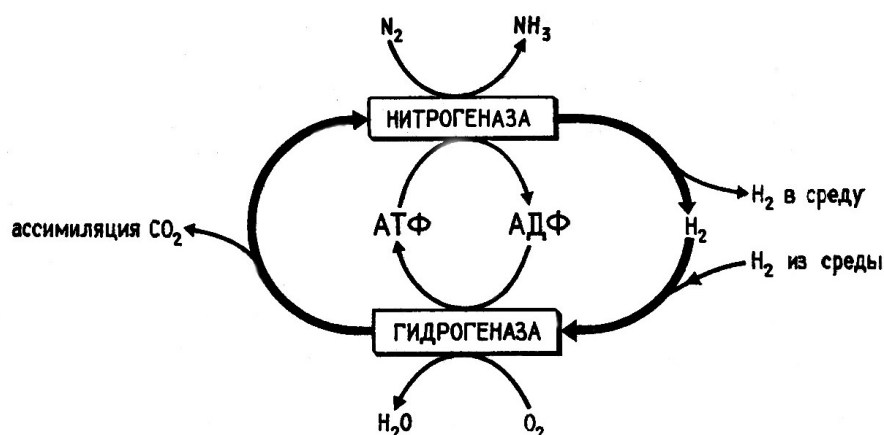


Рис. 17. Рециклизация водорода у клубеньковых бактерий

По их данным, образуемый нитрогеназой H_2 частично окисляется кислородом и дает АТФ. В то же время водород выступает как донор электронов для гидрогеназы и обеспечивает ассимиляцию диоксида углерода. У аэробных водородных бактерий встречаются гидрогеназы двух типов: 1) растворимые, находящиеся в цитоплазме и восстанавливающие НАД (H_2 : НАД-оксидоредуктазы), и 2) мембраносвязанные. Лишь у бактерий *Alcaligenes eutrophus* и *Alcaligenes ruhlandii* имеются оба типа гидрогеназ. *Nocardia* содержит только растворимый фермент, а большинство водородных бактерий – только мембраносвязанный. Оба фермента могут поставлять водород в дыхательную цепь. Процесс регенерации АТФ идет с высо-

кой эффективностью. Потери водорода составляют всего лишь 4 % (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989). Электрон-транспортная цепь водородных бактерий по составу аналогична митохондриальной.

Таким образом, круговорот молекулярного водорода в биосфере включает его образование в результате биогенных, геохимических и промышленных процессов, с одной стороны, и окисление микроорганизмами, с другой.

4.1.1.2.3. Значение водорода в жизни растений

Водород является органогенным элементом, на долю которого приходится 6,5 % сухой массы растения (Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И., 2002). Он входит в состав всех без исключения органических соединений: углеводов (крахмала, клетчатки, сахаров, пектиновых веществ), жиров, белка и других азотистых соединений. Наконец водород – составная часть воды, которая является одним из удивительных соединений, обладающих уникальными физико-химическими свойствами и биологическими функциями. Содержание его в углеводах, жирах и белке составляет соответственно 6,48, 12,13 и 7,00 % (Люттге У., Хигинботам Н., 1984). Вода содержит 11,11 % связанного водорода (Заозерский Н.Н., Котляров Р.В., Платонов Ф.П. и др., 1965). Из 1000 г воды, поглощенной растением, приблизительно 990 г испаряется, а 10 г задерживается в растении. Из них химически связывается около 1-2 г, а 8-9 г закрепляется осмотическим и коллоидно-химическим путями (Генкель П.А., 1975).

Растения воспринимают водород преимущественно в составе воды, катиона аммония и аниона фосфорной кислоты. Однако основным источником этого элемента для растений является вода. Подавляющая масса воды поступает в растение через корни, т. е. из почвы (Рубин Б.А., 1976).

Природа не обошла совершенствованием орган поглощения воды из почвы – корневую систему, от работы которой зависит водоснабжение надземной части растения. Густо пронизывая значительный объем почвы и широко разветвляясь, она создает огромную всасывающую поверхность, способную поглощать и подавать воду в надземные органы растения. Поглощение воды корневой системой из почвы обусловлено разностью в осмотическом давлении в клетках растения и почвенном растворе, где оно обычно значительно ниже. В надземную часть вода из корней движется благодаря транспирации ее листьями (Петербургский А.В., 1981).

Оценивая роль водорода, прежде всего следует обратить внимание на значение воды как среды и субстрата для важнейших физиологических процессов, водородной связи для биохимических реакций в клетке, содержание катиона H^+ и аниона OH^- в почвенном растворе. Условия питания растений во многом зависят от концентрации ионов H^+ и OH^- в почвенном растворе. Если концентрация их одинакова, то реакция почвенного раствора будет нейтральной, если будет преобладать катион H^+ – реакция кислая, если анион OH^- – реакция щелочная. За нейтральную реакцию принимают соотношение H^+ и OH^- в дистиллированной воде, когда концентрация этих ионов будет равна $1 \cdot 10^{-7}$ г/л. Произведение их концентраций для воды является величиной постоянной: $[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$. На практике концентрацию ионов водорода принято выражать в виде отрица-

тельного логарифма (показателя степени) числа 10, обозначаемого символом рН. Кислая или щелочная реакция почвенного раствора является результатом диссоциации кислот, оснований и гидролиза солей.

Содержание водородных и гидроксильных ионов в почве относительно невелико. Несмотря на это, реакция среды оказывает большое влияние на плодородие почвы, питание растений, а, следовательно, на урожай и его качество. Реакция среды оказывает прямое и косвенное влияние на растения. Косвенное действие состоит в том, что под ее влиянием изменяется жизнедеятельность микроорганизмов и свойства почвы, а также характер поступления катионов и анионов. Как показали исследования Н.С. Авдонина (1969), сильное подкисление почвы сопровождается подавлением процесса нитрификации, при этом затормаживается переход азота из недоступного в доступное для растений состояние. Клубеньковые бактерии бобовых культур погибают при рН почвы ниже 4,0. При значениях рН 4,0-5,0 они хотя и существуют, но их способность фиксировать атмосферный азот сильно подавлена. Еще более вредное влияние оказывает кислая реакция на жизнедеятельность азотобактера и способность его фиксировать азот воздуха. При рН 5,0 и ниже азотобактера в почве нет, при внесении же азотобактерина в таких условиях он погибает в течение 2-3 суток.

Реакция среды оказывает влияние не только на растения и микроорганизмы, но и на свойства почвы. При подкислении среды увеличивается растворимость фосфатов кальция и магния, а при подщелачивании, наоборот, их растворимость и доступность растениям снижается. Весьма своеобразно ведут себя фосфаты железа и алюминия. В щелочном интервале рН их растворимость высока, а в слабокислом – низкая. При дальнейшем подкислении (рН ниже 4,5) растворимость их резко возрастает. При подкислении почвы уменьшается доступность растениям молибдена и увеличивается подвижность бора в почвах. На кислых почвах растворимых форм железа более чем достаточно, а на карбонатных почвах его часто не хватает, вследствие чего у растений появляется хлороз. Аналогичное явление наблюдается и с марганцем. На нейтральных и щелочных почвах он находится в окислительной форме и слабо доступен растениям. На кислых почвах, наоборот, подвижные формы марганца присутствуют в избытке и вредят растениям. Особенно тесно связана реакция среды с подвижными формами алюминия. Чем кислее почва, тем больше в ней содержится подвижного алюминия, который оказывает отрицательное влияние на рост и развитие растений. Подкисление почвы, как правило, сопровождается ухудшением ее структуры, что ведет к нарушению водного и воздушного режимов. Реакция среды оказывает существенное влияние на поступление в растения анионов и катионов. По данным Д.А. Сабина (1940), кислая реакция усиливает поступление анионов, а щелочная – катионов (табл. 12).

Как свидетельствует Н.С. Авдонин (1969), под влиянием кислой реакции среды в растениях уменьшилось содержание общего азота. Это происходило за счет торможения поступления его аммонийной формы. Сильное отрицательное влияние оказывает кислая реакция среды на усвоение растениями фосфора и кальция. В то же время подкисление среды благоприятствовало поступлению в растения магния и марганца.

Таблица 12. Поглощение катионов и анионов растениями пшеницы в зависимости от реакции питательной среды, мг/ч

pH раствора	NH_4^+	HPO_4^{2-}
5,35	1,40	0,92
6,70	1,86	0,28
7,30	2,26	0,10

Повышенное содержание в питательной среде катионов водорода негативно сказывается на образовании белковых веществ и углеводном обмене в растениях. Н.С. Авдонин (1969) констатирует торможение перехода моносахаридов в дисахариды и в другие более сложные органические соединения. С этим явлением автор связывает экспериментально установленное резкое снижение количества углеводов в растениях в условиях кислой реакции среды. Возрастание концентрации катионов в почвенном растворе отрицательно сказывается на биосинтезе пластидных пигментов и их фотосинтетической активности. Таким образом, концентрация ионов водорода в почвенном растворе оказывает сильное влияние на многие физиолого-биохимические процессы, происходящие в растениях. Как подчеркивает Н.С. Авдонин (1969), кислая реакция среды оказывает на растения влияние как в питательной смеси, «так и при непосредственном воздействии (вне питательной смеси). Однако размер отрицательного влияния в питательной смеси выражен, как правило, резче, чем при непосредственном воздействии. Объясняется это тем, что водородные ионы в питательной смеси оказывают и прямое и косвенное воздействие на растения».

Физиологическая роль водорода в жизни растения неразрывно связана со значимостью для них воды. Биологическая роль воды обусловлена ее уникальными физико-химическими свойствами, определяемым строением ее молекулы и обусловленной этим строением особой структурой. Молекула воды имеет симметричную нелинейную структуру. Два ядра водорода и одно ядро кислорода образуют равнобедренный треугольник (Алешин Е.П., Пономарев А.А., 1979). Электронная плотность валентных электронов в молекуле воды распределена неравномерно: связывающие электронные пары смещены к атому кислорода вследствие того, что он более электроотрицателен, чем атомы водорода. Кроме того, кислород имеет еще две неподеленные электронные пары. В результате атом кислорода имеет отрицательный заряд, равный $-0,66$ элементарного заряда, атомы водорода положительный заряд, равный $+0,33$ каждый, а молекула воды в целом представляет собой диполь. Ее электрический момент равен $5,52 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Это один из самых больших электрических дипольных моментов молекул с небольшим числом атомов. Эти особенности строения молекулы воды, по мнению Д.А. Князева и С.Н. Смаригина (1990), имеют очень важные следствия:

1) большой электрический дипольный момент молекулы воды является причиной возникновения диполь-дипольных и ион-дипольных взаимодействий в водных растворах;

2) молекула воды образует водородные связи с электроотрицательными атомами других молекул, в том числе других молекул воды;

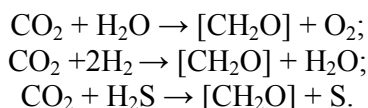
3) неподеленные электронные пары позволяют молекуле H_2O образовывать комплексные соединения по донорно-акцепторному механизму с катионами металлов.

Два первых следствия являются причиной того, что вода имеет высокие температуры кипения и плавления. Отсюда же широкий температурный интервал существования жидкого состояния воды ($0 \dots 100^\circ\text{C}$) и большие числовые значения ΔH испарения ($40,7$ кДж/моль) и ΔH плавления ($6,0$ кДж/моль). В результате вода является растворителем, способным растворять огромное число неорганических и биоактивных веществ. Уникальные свойства воды как растворителя определяются малыми размерами, полярностью ее молекул и наличием у них двух неподеленных электронных пар. Диполи молекул воды активно взаимодействуют с ионами, находящимися в кристаллических решетках ионных кристаллов, и с полярными молекулами, образующими молекулярные кристаллы. В тех случаях, когда энергия гидратации ионов или полярных молекул превышает энергии кристаллических решеток, происходит растворение кристаллических веществ в воде. Большая диэлектрическая проницаемость воды обуславливает существенное ослабление сил электростатического взаимодействия ионов и полярных молекул в растворе, способствует их разобщению, тем самым достигается большая растворимость многих веществ в воде. Она наиболее универсальный растворитель; вода слабый электролит, диссоциирующий по уравнению: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Будучи электролитом, вода растворяет многие кислоты, основания и минеральные соли. Из органических веществ в ней растворяются те, которые содержат полярные группы ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) и имеют не слишком большую массу. Со многими ионами молекулы воды взаимодействуют специфически. Кроме сил обычного для полярных растворителей ион-дипольного взаимодействия, имеют место донорно-акцепторные взаимодействия за счет неподеленных электронных пар воды и водородные связи. В результате гидратные оболочки многих катионов представляют собой аквакомплексы, а с некоторыми анионами гидратирующие молекулы воды соединены водородными связями. Вода растворяет и неполярные вещества, например O_2 , N_2 , и CH_4 . Но слабость дисперсионных сил взаимодействия таких молекул с молекулами воды приводит к малой растворимости этих веществ (Алешин Е.П., Пономарев А.А., 1979; Князев Д.А., Смартыгин С.Н., 1990).

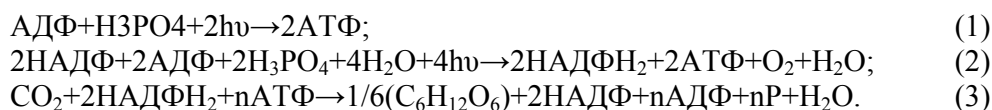
Оценивая физиологическую роль воды в жизни растений, В.Н. Жолкевич, Н.А. Гусев, А.В. Капля и др. (1989) пишут: «...вода является: 1) специфической внутренней средой, только в которой и могут активно протекать процессы жизнедеятельности; 2) связующим транспортным звеном между различными клетками, тканями, органами, осуществляющим между ними взаимообмен и обеспечивающим общую взаимосвязь физиологических процессов в растении, поддержание гомеостаза и функционирование растения как единого целого; 3) неотъемлемым компонентом протоплазматических структур; 4) непременным участником ряда биохимических реакций (в том числе фотосинтеза); 5) фактором, создающим гидростатическое давление, от которого зависит характерная форма растительных клеток, тканей, органов и растения в целом; 6) фактором,

препятствующим перегреву растения и стабилизирующим его температуру за счет транспирации».

Водный фактор имеет первоочередное значение для нормального осуществления фотосинтетических функций растений. Вода является субстратом фотосинтеза (Либберт Э., 1976). Значение ее в этом процессе обуславливается участием в фотохимических и ферментативных реакциях. От степени обводненности тканей растения зависят поглощение энергии солнечной радиации, поступление и ассимиляция углекислого газа, направленность ферментативных реакций и интенсивность транспирации. Условия водного режима в значительной мере влияют на образование листовой поверхности, структуру хлоропластов, биосинтез и содержание пигментов в растениях. Проведенные С.И. Лебедевым (1988) электронно-микроскопические исследования хлоропластов показали, что при водном дефиците в листьях происходит деградация хлоропластов, уменьшается количество тилакоидов гран и стромы, упрощается строение их мембран. Принципиальная сущность фотосинтеза заключается в отторжении электрона от молекулы воды и переносе его с помощью световой энергии, поглощенной пластидными пигментами, на диоксид углерода, который и восстанавливается до углеводов. Растения восстанавливают углекислоту за счет энергии света, используя в качестве Н-донора молекулу воды. Пурпурные и зеленые серобактерии в качестве Н-донора для этих целей используют сероводород или молекулярный водород:



Исследования Д. Арнона (1962) показали, что первичными стабильными продуктами фотосинтеза, в которых аккумулируется энергия поглощенного кванта света и водород, являются АТФ и восстановленный никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ·Н₂). Они образуются в процессе двух реакций циклического (1) и нециклического (2) фотосинтетического фосфорилирования и представляют собой компоненты «восстановительной силы», которая обуславливает восстановление диоксида углерода и образование углеводов (3) в растениях. Эти реакции можно схематически записать в виде уравнений (Лебедев С.И., 1988):



Поступление воды в клетку представляет собой активный процесс, идущий с потреблением энергии дыхания. В свою очередь, ионы водорода принимают непосредственное участие в отдельных реакциях дыхательной цепи. Согласно современным физиолого-биохимическим представлениям, компоненты дыхательной цепи можно расположить в ряд, который начинается с НАД и оканчивается цитохромоксидазой и кислородом (рис. 18; Шлегель Г., 1987). Хиноны и цитохромы служат вспомогательными субстратами. Эти компоненты восстанавливаются водородом, доставляемым различными донорами.

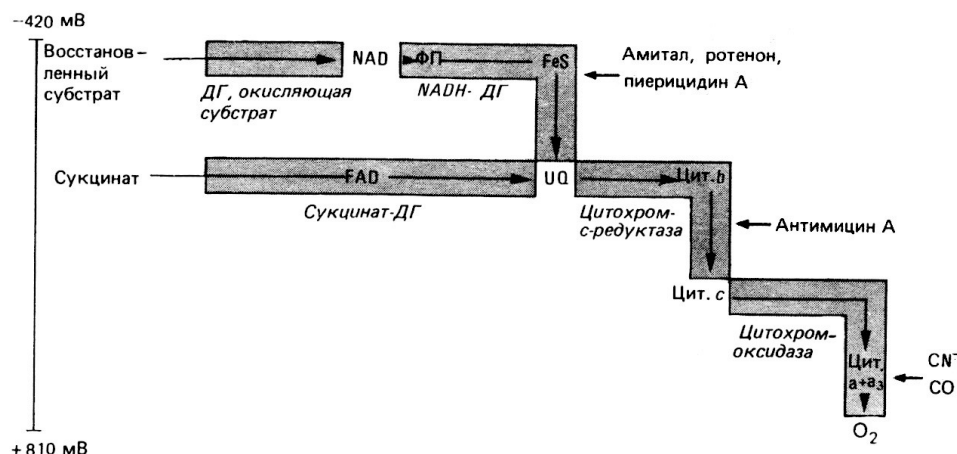


Рис. 18. Схема дыхательной цепи в митохондриях эукариот и в мембранах бактерий
 ДГ – дегидрогеназа; UQ – убихинон; ФП – флавопротеин.

Получаемый через НАД водород с помощью НАДФ-дегидрогеназы переносится на хинон; аналогичным образом на хинон переносится водород от сукцината через фермент сукцинатдегидрогеназу и водород, полученный при дегидрировании жирных кислот через другие специфические дегидрогеназы. Хинон служит сборным резервуаром водорода из субстратов в дыхательной цепи. Отдельные ферменты, участвующие в переносе водорода, содержат флавинмоноклеотид (ФМН) или флавинадениндинуклеотид (ФАД), а также железосерные белки. Восстановленные хиноны вновь окисляются системой цитохромов. Цитохромы принимают электроны и передают их кислороду; водород же ионизируется и покидает мембрану (Дэвис Д., Джованелли Дж., Рис Т., 1966). В свою очередь, поступление элементов минерального питания зависит от интенсивности дыхания корневой системы. Конечные продукты дыхания – ионы H^+ и HCO_3^- – являются обменным фондом, непрерывно образующимся в организме, на которые и обмениваются в эквивалентных количествах анионы и катионы почвенного раствора (Сабинин Д.А., 1971).

Говоря о роли водорода, нельзя не упомянуть и о значении водородных связей, образующихся в белках. В качестве иллюстраций В.Л. Кретович (1986) приводит водородную связь между пептидными группами, двумя гидроксильными группами, заряженной карбоксильной группой и гидроксильной группой тирозина, заряженной аминной группой и заряженной карбоксильной группой, гидроксильной группой серина и пептидной группой. Как отмечает автор, биологически наиболее важные водородные связи образуются водородными атомами, ковалентно связанными с кислородом или азотом. Все без исключения макромолекулы белков, нуклеиновых и дезоксирибонуклеиновых кислот, а также мембраны могут сохранять свою структуру и функциональную активность только при наличии водородных связей с водным матриксом. Таким образом, роль водорода в жизни растений необходимо признать очень важной и многосторонней.

4.1.1.2.4. Водород в организме человека и животных

Водород, как было отмечено выше, входит в состав бесчисленного количества важнейших биологически активных химических соединений: белков, жиров, углеводов и самого распространенного на Земле соединения – воды. Наверное, нет ни одного природного процесса, в котором не принимали бы участия вода или водород. В организм человека и животных водород может поступать в виде газа, воды, а также различных органических и неорганических соединений (Москалев Ю.И., 1985).

По данным Дж. Эмсли (1993), в организме среднего человека (масса тела 70 кг) водорода содержится 7 кг. В мышечной ткани на его долю приходится 9,3 %, костной ткани – 5,2 %; в крови он присутствует в составе воды. В организм взрослого человека с пищей и водой в среднем поступает 350 г водорода, такое же количество ежедневно выделяется с мочой (160 г), калом (13 г), потом (72 г), путем неоощущаемой перспирации (95 г) и другими путями (10 г). Согласно расчетам Ю.И. Москалева (1985), кратность накопления водорода в организме условного человека составляет $7000/350 \approx 20$. Полученная автором величина кратности накопления водорода в организме человека несколько выше кратности накопления воды. Общий объем воды у взрослого человека составляет 42 л, поступает в его организм в сутки 2,5–3,0 л жидкости, в состав которой входит выпитая вода, вода, содержащаяся в продуктах питания и образовавшаяся в ходе обмена (около 300 мл). Следовательно, кратность накопления воды в организме человека равна $42/(2,5-3,0)=14-17$.

4.1.1.3. Кислород

Кислород появился в атмосфере благодаря растениям. Таким образом, древние растения сделали возможной эволюцию высших растений и животных, которым для метаболизма требуется кислород.

П. Клауд, А. Джибор, 1972

Кислород непосредственно связан с процессами биологического окисления, его недостаток подавляет прежде всего дыхательный обмен и энергетический обмен, от которых зависит вся жизнедеятельность клетки.

Г.М. Гринева, 1975

4.1.1.3.1. Химия и история открытия кислорода

Кислород — химический элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 8 и атомной массой 15,9994; газ без цвета, запаха и вкуса. Кислород имеет три устойчивых изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O , среднее содержание которых в природе составляет соответственно 99,759 %, 0,037 % и 0,204 %.

Электронная структура атома кислорода: $1s^2 2s^2 2p^4$; ионный радиус: O^+ – 22, O^{2+} – 132, ковалентный – 66, вандерваальсов – 140 пм; электроотрицательность: по Полингу 3,44, по Оллреду 3,50; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,55, по Клементи 4,45, по Фрезе-Фишеру 4,04 (Эмсли Дж., 1993).

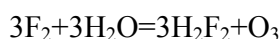
Задолго до того, как был открыт кислород, учеными не раз высказывались смутные догадки о том, что при сжигании горючих тел и обжиге металлов эти вещества присоединяют к себе некую «субстанцию», содержащуюся в воздухе. Р. Бойль в 1673 г. сделал вывод: при обжиге свинца и сурьмы их масса увеличивается благодаря присоединению к ним мельчайших частиц огненной материи, содержащейся в пламени. «Славного Роберта Бойля мнение ложно», — сказал 80 лет спустя М.В. Ломоносов. Великий русский ученый прямо заявил, что в процессе горения участвует воздух — частицы из воздуха смешиваются с обжигаемым телом и увеличивают его массу. Первые указания на то, что не весь воздух, а лишь «активная» его часть поддерживает горение, обнаружены в китайских рукописях VIII в. Много позже Леонардо да Винчи (1452-1519) рассматривал воздух как смесь двух газов, лишь один из которых расходуется при горении и дыхании. Окончательное открытие двух главных составляющих частей воздуха — азота и кислорода, сделавшее эпоху в науке, произошло только в конце XVIII в. В 1774 г. кислород впервые получили одновременно француз П. Байен разложением ртутных соединений при нагревании и англичанин Дж. Пристли при нагревании сурика Pb_3O_4 и окиси ртути HgO . Мысль о том, что воздух должен состоять из двух веществ, из которых только одно может поддерживать дыхание и горение, впервые была ясно выражена К. Шееле в 1777 г. в его сочинении «Трактат о воздухе и огне». опыты, которые привели его к такому выводу, были проведены им в 1769 г., т. е. еще за несколько лет до этого. Впервые чистый кислород К. Шееле получил при сильном прокаливании селитр (KNO_3 , $NaNO_3$); позднее аналогичный результат был им достигнут при действии концентрированной серной кислоты на пиролюзит (Реми Г., 1972). В 1775 г. А. Лавуазье, производя количественный анализ воздуха, нашел, что он «состоит из двух (газов) различного и, так сказать, противоположного характера», т. е. из кислорода и азота. На основе широких экспериментальных исследований он правильно объяснил горение и дыхание как процессы взаимодействия веществ с кислородом. Поскольку А. Лавуазье считал кислород существенной частью кислот, он назвал его *principe acidifiant* или *Oxygene*, т. е. «образующий кислоты» (от греческого *oxys* — кислый и *gennaō* — рождаю), или по латыни *Oxygenium*. Несмотря на то, что позднее было установлено, что существуют бескислородные кислоты, название, данное А. Лавуазье этому элементу, сохранилось. В русской литературе кислород долгое время называли кислотвором, а современное название было введено в 1824 г. профессором М.В. Соловьевым. Таким образом, процесс открытия кислорода явился не одноактным событием. Понадобилось несколько последовательных шагов, чтобы от эмпирического наблюдения кислорода дойти до правильного понимания его природы как газообразного химического элемента. Кроме того, для кислорода характерно то обстоятельство, что подлинное открытие его не было делом рук лишь одного человека. Вот как говорил Ф. Энгельс: «Пристли и Шееле описали кислород, но они не знали, что оказалось у них в руках... И если даже Лавуазье и не дал описания кислорода, как он утверждал впоследствии, одновременно с другими и независимо от них, то все же по существу дела открыл кислород он, а не те двое, которые только

описали его, даже не догадываясь о том, что именно они описывали» (Цит. по: Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

В соответствии с положением кислорода в периодической системе элементов Д.И. Менделеева электроны атома кислорода располагаются на двух оболочках: 2 – на внутренней и 6 – на внешней. Поскольку внешняя электронная оболочка атома кислорода не заполнена, а потенциал ионизации и сродство к электрону составляют соответственно 13,61 и 1,46 эВ, атом кислорода в химических соединениях обычно приобретает электроны и имеет отрицательный эффективный заряд. Напротив, крайне редки соединения, в которых электроны отрываются (точнее оттягиваются) от атома кислорода (таковы, например F_2O и F_2O_2).

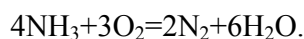
В обычных условиях молекула кислорода двухатомна (O_2); при электрических разрядах, радиоактивных процессах, а также при действии на обыкновенный кислород ультрафиолетовых лучей образуется другая модификация кислорода – озон O_3 , при высоких давлениях обнаружены в небольших количествах молекулы O_4 . Озон постоянно образуется в верхних частях атмосферы. Считают, что на высоте около 25-30 км озон образует мощный «озоновый экран», который задерживает основную массу ультрафиолетовых лучей, защищая организмы от их губительного действия. Вместе с углекислым газом воздуха и парами воды он предохраняет Землю от переохлаждения, задерживает длинноволновое инфракрасное (тепловое) излучение нашей планеты.

Озон образуется в небольших количествах при электролизе разбавленной серной кислоты, при медленном окислении фосфора на воздухе. При взаимодействии фтора с водой выделяется кислород, содержащий около 15 % озона:

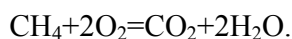


Молекула O_2 имеет два неспаренных электрона. Энергия ее ионизации ($O_2 - e \rightarrow O_2^+$) составляет 12,2 эВ, а сродство к электрону ($O_2 + e \rightarrow O_2^-$) – 0,94 эВ. Диссоциация молекулярного кислорода на атомы при обычной температуре ничтожно мала, она становится заметной лишь при высоких температурах.

Кислород образует химические соединения со всеми элементами, кроме легких инертных газов. Будучи наиболее активным (после фтора) неметаллом, кислород взаимодействует с большинством элементов непосредственно; исключение составляют тяжелые инертные газы, галогены, золото и платина. Почти все реакции кислорода с другими химическими веществами – реакции окисления — экзотермичны, т. е. сопровождаются выделением энергии. С водородом, серой, углеродом, азотом и фосфором при обычных температурах он реагирует крайне медленно. Зато кислород активно окисляет почти все металлы, особенно легко — щелочные и щелочноземельные. Окиси некоторых металлов, присоединяя кислород, образуют перекисные соединения, содержащие 2 или более связанных между собой атомов кислорода. Так, перекиси Na_2O_2 и BaO_2 включают перекисный ион O_2^{2-} , надперекиси Na_2O_2 и KO_2 – ион O_2^- , а озониды NaO_3 , KO_3 , RbO_3 и CsO_3 – ион O_3^- . Кислород экзотермически взаимодействует со многими сложными веществами. Так, аммиак горит в нем в отсутствие катализаторов, реакция идет по уравнению:



Особое значение имеет горение углеводов — важнейший источник тепла в быту и промышленности, например



Углеводороды с двойной или тройной связью, альдегиды, фенолы и другие органические соединения энергично присоединяют кислород. Окисление кислородом питательных веществ в клетках служит источником энергии живых организмов (Афанасьев С.Г., 1973).

Помимо функциональной активности и структурообразующей способности, кислород окисляет углеводы и липиды и обеспечивает растворимость биомолекул в воде. Кислород образует чаще всего две одинарные, одну двойную, реже — полуторные связи. Ниже приведены средние энергии связей биогенных элементов в характерных для биомолекул функциональных группах:

Связь	O-H	O-C	O=C	O=C
E, кДж/моль	463	352	535	724
Связь	N-H	N-C	N=C	N=C
E, кДж/моль	391	292	470	615
Связь	C-H	C-C	C=C	C=C
E, кДж/моль	413	348	487	607

Наибольшей прочностью отличаются связи кислорода с водородом и углеродом. Их энергии равны или превышают энергии аналогичных связей азота и углерода. В биомолекулах кислород образует функциональные группы, в которых он проявляет sp^3 - или sp^2 -гибридизацию. В этих группах кислород всегда имеет значительные отрицательные эффективные заряды и две неподеленные электронные пары. Большая электроотрицательность и неподеленные пары придают атомам кислорода способность образовывать водородную связь и связь со свободным протоном, аналогичную третьей связи атома кислорода в катионе оксония H_3O^+ . Кислороду биомолекул присущи следующие свойства:

1) водород связи O-H легко замещается с образованием связей O—C, O—C, O=C, что приводит к синтезу многих биомолекул. Например, в качестве звена или мостика, связывающего части молекулярных цепей, кислород присутствует в углеводах и липидах, которые имеют или структурообразующие, или энергозапасающие функции;

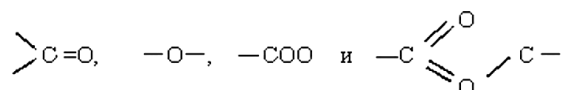
2) карбоксильные группы $-\text{COOH}$ и $-\text{COO}^-$ легко отщепляются с образованием молекулы CO_2 , в которой связи C=O еще прочнее, чем в карбонильной группе; их энергии составляют 803 кДж/моль. Это отщепление есть та конечная реакция декарбоксилирования, которой заканчивается многоступенчатый процесс окисления углеводов и липидов;

3) наличие у кислорода двух неподеленных электронных пар придает ему способность к образованию водородных связей с молекулами воды, создает значительные электрические дипольные моменты функциональных групп. Другими словами, кислородсодержащие функциональные группы сильно гидратируются. Энергия гидратации этих функциональных групп превышает энергию их водородных связей с водой на 10...15 кДж/моль. Это придает биомолекулам хорошую растворимость в

воде, т. е. свойство, обеспечивающее способность биомолекул вступать в биохимические реакции в растворах;

4) так же, как группы $-\text{NH}_2$ и $=\text{NH}$, все кислородсодержащие группы способны присоединять протон с образованием короткоживущих $-\text{OH}_2^+$ - и $=\text{OH}^+$ -групп, аналогичных оксонию H_3O^+ . Эти короткоживущие катионы, как и водородные связи с водой, играют важную роль в механизмах биохимических реакций;

5) полидентатные лиганды, содержащие группы $-\text{OH}$,



являются активными O - донорными лигандами, способными вступать в реакции координации с катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и многими двухзарядными катионами переходных металлов.

4.1.1.3.2. Распространение кислорода в природе

Кислород – самый распространенный химический элемент земной коры: его кларк равен 47 %. Кислород стоит на первом месте и по числу образуемых им минералов. Он входит в большинство первичных и вторичных минералов почв, является одним из основных элементов органических веществ и воды. На сегодняшний день на Земле найдено 1364 кислородсодержащих минерала. Среди них преобладают полевые шпаты, слюды, кварц, окислы железа, карбонаты и сульфаты. По подсчетам Д.А. Князева и С.Н. Смарыгина (1990), количество кислорода в литосфере равно 10^9 т. Если проследить эволюцию веществ Земли, то хорошо заметно постепенное накопление кислорода в литосфере. Так, например, в исходном веществе планеты, за которое можно принять хондриты, т. е. каменные метеориты, среднее содержание кислорода 35,0 %, в дунитах и других ультраосновных породах верхней мантии – 42,5 %, в базальтах, слагающих нижнюю часть земной коры – 43,5 %, в гранитоидах, составляющих верхнюю часть коры континентов – 48,7 % (Добровольский В.В., 1998).

В ходе развития земной коры и возникновения биосферы происходит резкая дифференциация кислорода, связанная с работой живого вещества. В биосфере возникают геохимические системы, богатые кислородом, причем особенно важно подчеркнуть качественное своеобразие – богатство свободным кислородом, которого не было в мантии и магме земной коры (рис. 19; Перельман А.И., 1972).

Кларки концентрации (КК) для гидросферы и живого вещества значительно больше единицы, в то же время в биосфере создаются большие массы пород, резко обедненные кислородом с КК равным 0,1 и даже 0,001. Например, КК кислорода в антрацитах – 0,02 % (Перельман А.И., 1972).

Кислород – важнейшая составная часть газовой фазы почвы. Его содержание в почвенном воздухе может колебаться от 0,01 до 20 % (Ремезов Н.П., 1952). В верхних, хорошо аэрируемых горизонтах почв кислорода лишь незначительно меньше, чем в атмосферном воздухе. В почвах с затрудненным газообменом его количество может снижаться до десятых и сотых долей процента. По данным И.С. Кауричева, Н.П. Панова, Н.Н. Розова и др. (1989),

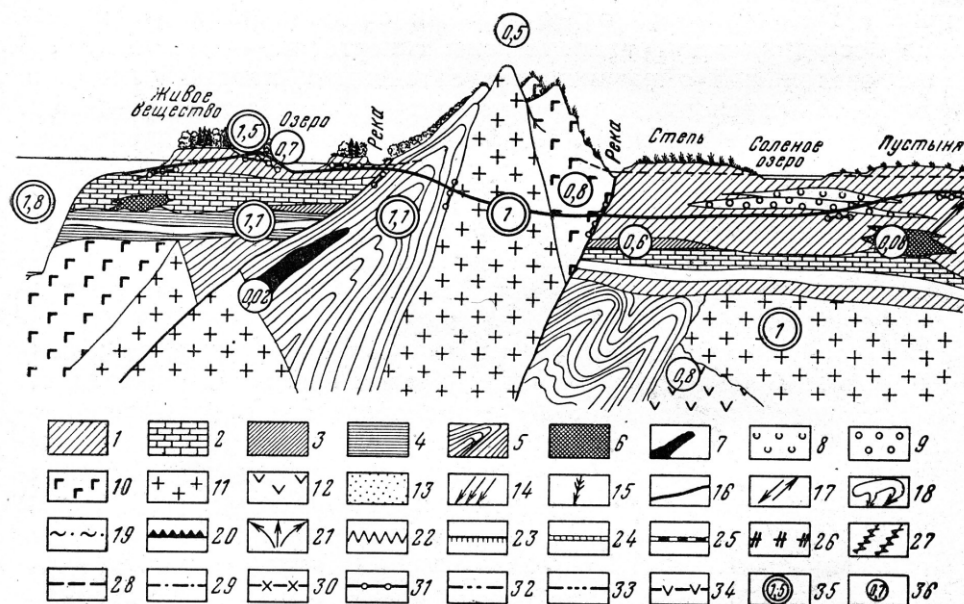


Рис. 19. Геохимия кислорода в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислое выщелачивание; 15 – сернокислое выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. Кларки концентрации: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

в пахотных хорошо аэрируемых почвах с благоприятными физическими свойствами содержание кислорода не бывает ниже 18 %. При переувлажнении в пахотных почвах тяжелого гранулометрического состава его количество может падать до 17-15 %. В заболоченных почвах и в почвах рисовых полей наблюдается еще более низкие концентрации кислорода. Полный анаэробный процесс, согласно И.П. Гречину (1965), начинается при снижении его содержания до 2,5 %, однако длительное сохранение концентрации O_2 порядка 10-15 % уже угнетает воздухолюбивые культуры.

Кислород поступает в почву из атмосферы диффузионно, с осадками и оросительной водой, по воздухоносным тканям растений. Основными потребителями этого элемента в почве являются корни растений, аэробные микроорганизмы и почвенная фауна и лишь незначительная часть его расходуется на чисто химические процессы. По данным И.С. Кауричева, Н.П. Панова, Н.Н. Розова и др. (1989), пахотные горизонты основных типов почв за 1 ч поглощают при 20°C от 0,5 до 5 мл кислорода на 1 кг сухой почвы. В окультуренных почвах при поглощении кислорода выделяется эквивалентное количество диоксида углерода и коэффициент дыхания, т. е. отношение выделившегося CO_2 к поглощенному O_2 , близок к единице. В условиях хорошей аэрации почвы поглощают кислорода несколько больше, чем выделяют углекислого газа, и коэффициент дыхания

у них ниже единицы. В то же время для почв с затрудненным газообменом это отношение чаще превышает единицу, потому что в них возникают анаэробные микрзоны, где углекислый газ продуцируется без поглощения кислорода. Как отмечают И.С. Кауричев, Л.Н. Александрова, И.П. Гречин и др. (1982), значительная часть углекислого газа, который продуцируется в почве, может быть связана химически с образованием бикарбонатов, т. е. имеет место так называемая ретенция диоксида углерода. При $pH \leq 5$ ретенция практически не выражена, однако в щелочном интервале она действует очень интенсивно. Поэтому для почв засоленного ряда коэффициенты дыхания очень невысокие – 0,16-0,35.

Содержание кислорода в почве зависит от типа, ее свойств, времени года, погодных условий и угодья. На пашне содержание кислорода в почве связано с возделываемой культурой и применяемой агротехникой. При увеличении температуры с 5 до 30°C интенсивность поглощения кислорода почвой возрастает в десять раз. Для этого процесса ярко выражены сезонные колебания, так как смена времени года сопровождается резкими изменениями температуры. Летом поглощение кислорода почвой на порядок больше, чем ранней весной и поздней осенью. При оптимальном увлажнении его содержание, как правило, уменьшается от верхних горизонтов к нижним. Пахотные угодья меньше содержат кислорода, если они покрыты растительностью, чем паровое поле.

Кислород участвует в процессах, происходящих в почве и обуславливающих ее плодородие. Например, при участии кислорода осуществляется минерализация растительных и животных остатков, сложные органические вещества превращаются в более простые минеральные (NH_3 , CO_2 , H_2O). Установлено, что почва с плохой аэрацией не может быть плодородной. Кислород оказывает разностороннее воздействие не только на свойства почвы, но и влияет на продуктивность растений. Достаточное содержание кислорода обеспечивает необходимый уровень микробиологической деятельности, дыхания корней растений и почвенных животных, притом в почве преобладают аэробные процессы окисления. При недостатке кислорода в почве создается низкий уровень окислительно-восстановительного потенциала, развиваются анаэробные процессы с образованием токсических для растений соединений, снижается содержание доступных питательных веществ, ухудшаются физические свойства, что в совокупности снижает плодородие почвы. Дефицит кислорода, как правило, угнетает развитие корневых волосков, вызывает массовую гибель всходов растений, провоцирует развитие болезнетворных микроорганизмов, вызывающих корневую гниль (Белицина Г.Д., Васильевская В.Д., Гришина Л.А. и др., 1988).

Чрезвычайно велико содержание кислорода в природных водах. Его концентрация в Мировом океане составляет 85,7 %. По расчетам Д.А. Князева и С.Н. Смартыгина (1990), количество связанного в воде кислорода в гидросфере Земли составляет $1,5 \cdot 10^{18}$ т. Являясь мощным окислителем, этот элемент играет особую роль в формировании химического состава природных вод. Как сильный окислитель он выполняет санитарно-гигиеническую роль, способствуя быстрой минерализации органических остатков. Присутствие ки-

кислорода определяет степень аэрированности воды и возможность существования в ней жизни. По данным О.А. Алешина (1970), концентрация его в природных водах колеблется от 0 до 14 мг/л. Наиболее богаты кислородом поверхностные воды, в которых иногда наблюдается даже перенасыщение этим газом и концентрация его достигает 40-50 мг/л. Перенасыщение обязательно в основном процессам фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании слоев воды (Никаноров А.М., 1989).

Если кислород является наиболее распространенным элементом в литосфере и гидросфере Земли, в атмосфере он занимает второе место, уступая азоту. Здесь его содержание составляет 23,15 %. По данным Д.А. Князева и С.Н. Смарыгина (1990), количество молекулярного кислорода в атмосфере равно $1,2 \cdot 10^{15}$ т. Он имеет биогенное происхождение и его появление непосредственно связано с формированием нового типа фотосинтеза, при котором в качестве донора электронов используется вода. По данным А.П. Виноградова (1959), кислород появился в атмосфере по крайней мере в значительных количествах около 2,0-2,5 млрд. лет назад. Как показали изыскания П. Клауда и А. Джибора (1972), впервые следы присутствия кислорода в атмосфере отмечаются при анализе горных пород, имеющих возраст около 1,8 млрд. лет. До возникновения выделяющих кислород фотосинтезирующих прокариот единственным источником свободного кислорода на Земле была реакция фотолиза паров воды в атмосфере, происходящая под действием коротковолнового ультрафиолета. Однако количество «фотолитического» кислорода было ничтожным, он использовался для окисления газов первобытной атмосферы и восстановленных материалов, входящих в состав земной коры.

«Из всех организмов, осуществляющих в настоящее время процесс фотосинтеза с выделением молекулярного кислорода, – пишут М.В. Гусев и Л.А. Минеева (1985), – наиболее примитивно организованными являются цианобактерии, и мы вправе предполагать, что появление молекулярного кислорода связано с этими организмами или с какими-то их весьма близкими предками. До возникновения фотосинтезирующих эукариот, и в первую очередь высших растений, содержание свободного кислорода в атмосфере Земли было незначительным по сравнению с его содержанием в современной земной атмосфере. Однако, по проведенным подсчетам, для переключения организма с брожения на дыхание достаточно концентрация кислорода 0,2 %, т. е. 0,01 его уровня в современной атмосфере. Появление и накопление молекулярного кислорода в земной атмосфере было событием, значение которого для последующей эволюции жизни на Земле трудно переоценить. Прежде всего это означало существенную перестройку всего, что сформировалось на Земле в «докислородную» эпоху, причем в первую очередь это касалось живых организмов. Образование молекулярного кислорода в возрастающих количествах сделало возможным протекание окислительных реакций в широких масштабах. Изменился характер атмосферы: из восстановительной она стала окислительной. Последнее повлекло за собой существенные изменения в отношении донорно-акцепторной проблемы. Если в условиях бескислородной атмосферы доминирующим было решение проблемы акцептора электронов, то в

условиях кислородной атмосферы основной становится проблема донора электронов, поскольку с появлением молекулярного кислорода в атмосфере Земли образовался источник превосходного акцептора электронов».

Формирование в атмосфере озонового экрана, способного задерживать наиболее опасную ультрафиолетовую радиацию, началось с момента достижения кислородом концентрации около 1 % от его современного содержания. После этого атмосферные эукариоты смогли развиваться в верхних слоях воды (там, где солнечный поток был наиболее мощным), что увеличивало интенсивность фотосинтеза и соответственно продукцию кислорода (Рамад Ф., 1981).

Согласно расчетам Д.А. Князева и С.Н. Смартыгина (1990), количество кислорода в биосфере Земли составляет 10^{12} т. В круговороте кислорода отчетливо выражены активная геохимическая деятельность живого вещества, его первостепенная роль в этом процессе (рис. 20, Клауд П., Джибор А., 1972). Биогеохимический цикл кислорода является планетарным процессом, если исходить из массы кислорода, синтезируемого на протяжении года (с учетом потраченных на процесс дыхания 15 %), то можно считать, что ежегодно зеленая растительность нашей планеты продуцирует примерно $300 \cdot 10^9$ т кислорода. Около 75 % этого количества выделяется растительностью суши и немногим более 25 % – фотосинтезирующими организмами Мирового океана (Добровольский В.В., 1980).

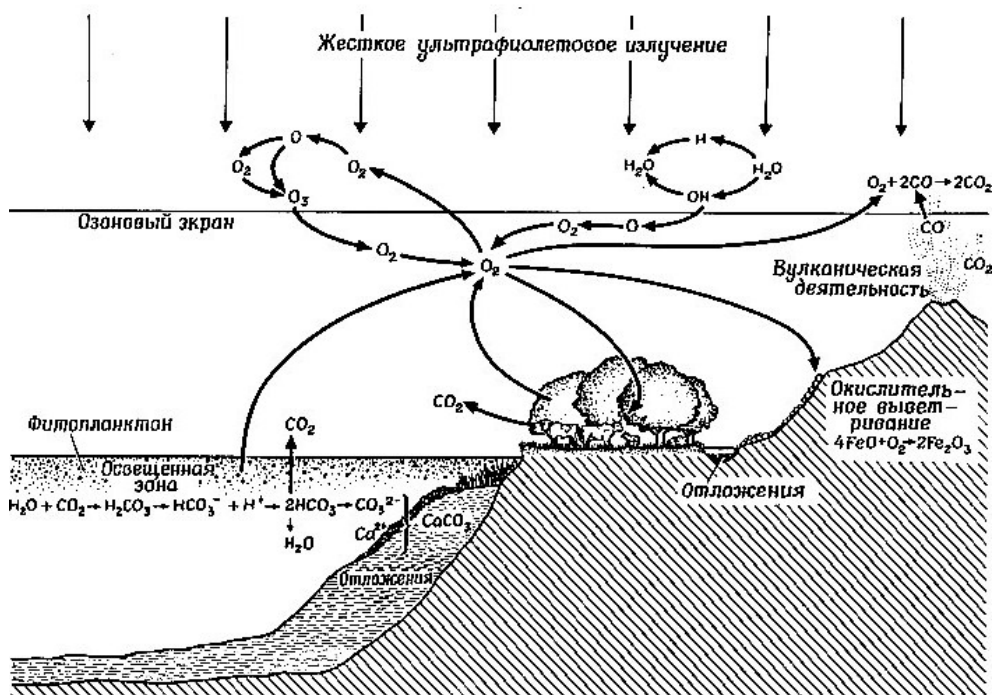


Рис. 20. Круговорот кислорода в природе

Масштабы продуцирования кислорода таковы, что указанное количество при сохранении скорости могло бы быть удвоено примерно за 4000 лет. Но этого не происходит, так как в течение года различными путями разлагается примерно такое же количество органического вещества, какое образуется в ходе фотосинтеза, и при этом поглощается почти весь выделившийся кислород. Большая часть кислорода, вырабатываемого в течение геологических эпох, не оставалась в атмосфере, а фиксировалась литосферой в виде карбонатов, сульфатов, окислов железа и других кислородсодержащих минералов. Эта масса составляет $590 \cdot 10^{14}$ т против $3,9 \cdot 10^{14}$ т кислорода, циркулирующего в биосфере в виде газа или сульфатов, растворенных в океанических и континентальных водах (Рамад Ф., 1981). Тем не менее, благодаря сохранению части органического вещества, свободный кислород постепенно накапливается в атмосфере (Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

Второй миграционный цикл свободного кислорода связан с массообменом в системе тропосфера – природные воды. В 1 л воды растворено от 2 до 8 см³ O₂, следовательно, в воде океана находится от $3 \cdot 10^9$ до $10 \cdot 10^9$ м³ растворенного кислорода. Холодная вода высоких широт поглощает кислород; поступая с океаническими течениями в тропический пояс, она выделяет O₂. Поглощение и выделение кислорода происходят также при смене теплых и холодных сезонов года. По подсчетам А.П. Виноградова (1967), в годовой массообмен между атмосферой и океаном вовлекается около 0,5 % атмосферного кислорода, т. е. $5900 \cdot 10^9$ т. Это почти в 20 раз больше биогенного продуцирования этого газа (Добровольский В.В., 1998).

Кислород расходуется в громадном количестве окислительных реакций, большинство из которых имеет биохимическую природу. В них высвобождается энергия, поглощенная в ходе фотосинтеза. Помимо этого в почвах, илах, водоносных горизонтах развиваются микроорганизмы, использующие кислород для окисления органических соединений. Таким образом, общая схема круговорота кислорода в биосфере складывается из двух основных ветвей:

- образование свободного кислорода при фотосинтезе;
- поглощение кислорода в окислительных реакциях.

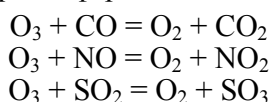
Согласно расчетам Дж. Уолкера (1980), основные составляющие глобального цикла кислорода следующие:

- выделение растительностью мировой суши – $150 \cdot 10^{15}$ т в год;
- выделение фотосинтезирующими организмами океана $120 \cdot 10^{15}$ т в год;
- поглощение процессами аэробного дыхания – $210 \cdot 10^{15}$ т в год;
- биологическая нитрификация и другие процессы – $70 \cdot 10^{15}$ т в год;

А.М. Алпатьев (1983) дает следующую количественную оценку годичного круговорота кислорода на суше и в океане (млрд. т):

Поступление в процессе фотосинтеза на суше	160
Поступление в процессе фотосинтеза в океане	80
Биохимические потребления в океане	78
Связывается в древесных насаждениях	27
Расход на биологическое окисление	82
Расход на гетеротрофное дыхание на суше	20
Расход на технологические процессы	20
Расход на процессы выветривания	6
Расход на усиление окислительных процессов на обрабатываемых землях	7
Захоронение с органическим веществом	1,5

Рассматривая роль кислорода в биосфере, нельзя обойти молчанием и экологические аспекты химии этого элемента. Это, прежде всего, загрязнение атмосферы продуктами антропогенной деятельности и угроза нормальному содержанию озона на границе тропосферы и стратосферы. Эти вопросы довольно полно изложены Д.А. Князевым и С.Н. Смариным (1990). Приведем их мнение в кратком изложении. Электро- и тепловая энергетика в значительной степени основана на сжигании каменного угля, нефти и природного газа в атмосферном кислороде. Это до настоящего времени не уменьшало содержания кислорода в воздухе, так как масштаб круговорота кислорода и его атмосферные ресурсы слишком велики. Действительно, даже полное сжигание каменного угля и всех других каустобиолитов может изменить содержание кислорода в атмосфере не более чем на сотые доли процента. Однако есть опасность другого рода. Массовое уничтожение лесов и опустынивание уменьшают поступление кислорода в атмосферу из-за гибели наземной биомассы. Одновременно сильно возрастает техногенная загрязненность атмосферы. Выбросы углеводородов, CO, SO₂, NO и аэрозолей вовлекают атмосферный кислород в реакции и вызывают образование устойчивых смогов вблизи промышленных и городских центров. Атмосфера становится средой, переносящей загрязнение, а уменьшение наземной растительности замедляет естественные процессы очищения воздуха. Кроме того, озоновый слой, играющий роль атмосферного щита, спасающего земную поверхность от губительного ультрафиолетового излучения, подвергается химическим антропогенным воздействиям, причем в несравнимо большей степени, чем молекулярный кислород. Тонкому озоновому слою, расположенному на высоте 18-35 км, угрожают многие химические вещества, попадающие в атмосферу в результате промышленной и сельскохозяйственной деятельности человека. Атмосферный озон взаимодействует с основными газообразными загрязнителями, попадающими с вертикальными потоками тропосферы к нижней границе озонового слоя:



Кроме того, озон реагирует с разнообразными продуктами фотоллиза хлор- и фторсодержащих углеводородов (фреонов) и самими углеводородами. Результатом этих процессов являются заметные колебания концентраций O₃ с тенденцией к опасному снижению.

4.1.1.3.3. Значение кислорода в жизни растений

Кислород поступает в растения преимущественно в молекулярной форме, в составе воды и диоксида углерода (Либберт Э., 1976). У водных растений кислород поступает в ткани путем диффузии из окружающей их воды. У наземных растений газообмен с атмосферой происходит также за счет диффузии. Диффузия — физический процесс, при котором молекулы перемещаются из области высокой концентрации данного вещества в область низкой его концентрации до тех пор, пока их распределение не станет равномерным. Высшие растения все без исключения являются аэробными организмами, т. е. они нуждаются в непрерывном снабжении кисло-

родом извне. Если концентрация кислорода в тканях данного организма ниже, чем в окружающей среде, то кислород диффундирует в ткани. Поскольку растения постоянно расходуют кислород в процессе дыхательного обмена, то его содержание в организме остается на низком уровне, что и обуславливает его непрерывную диффузию в ткани.

Интенсивность поглощения кислорода изменяется от газового состава. Клетки надземных органов растений находятся в газовой среде, в которой объем кислорода составляет пятую часть. Подземные органы испытывают резкие колебания кислорода, зависящие, прежде всего от структуры и влажности почвы, глубины корнеобитания, количества органического вещества и характера микрофлоры. В тяжелых и переувлажненных почвах, богатых органическим веществом, концентрация кислорода может так сильно снизиться, что наступает частичное или полное подавление аэробного дыхания. Особенно часто это проявляется у растений на заболоченных почвах и в рисовых полях в период получения всходов. Для нормального дыхания у растений выработалась система межклетников либо система воздухоносных тканей, т. е. аэренхима, через которые осуществляется диффузия кислорода в клетках подземных органов и углекислого газа в обратном направлении. Кратковременный анаэробизм растение переносит без вреда и быстро восстанавливает дыхание в наступивших нормальных условиях. Длительное кислородное голодание растений, имеющее место при пребывании в условиях анаэробизма, приводит их к гибели в основном из-за отравления клеток продуктами анаэробного обмена – этиловым спиртом или ацетальдегидом (Алешин Е.П., Пономарев А.А., 1979).

Около 70 % поглощенного растениями кислорода включается в состав всех без исключения важнейших макромолекул клетки: белков, жиров, углеводов, нуклеиновых и аденозинфосфорных кислот. Однако роль кислорода не ограничивается лишь тем, что он входит в состав почти всех органических и неорганических соединений живого тела. На его долю приходится 42 % сухого вещества растений (Вильдфлуш И.Р., Кукреш С.П., Цыганов А.Р. и др., 2000). Такие фундаментальные процессы, как фотосинтез и дыхание, совершаются с вовлечением в биологический обмен и круговорот веществ на Земле не связанного, а свободного кислорода (Вартапетян Б.Б., 1970; 1985). Круговорот кислорода неразрывно связан с циклом углерода и превращениями водорода.

Процесс фотосинтеза осуществляется в аэробных условиях при концентрации кислорода в атмосфере 21 %. Увеличение или снижение содержания кислорода для фотосинтеза неблагоприятны (Третьяков Н.Н., Лосева А.С., Макрушин Н.М. и др., 1998). С увеличением концентрации кислорода выше атмосферной интенсивность фотосинтеза подавляется. В этом случае проявляется «эффект Варбурга», являющийся результатом активации фотодыхания (световое дыхание). Результатом этого является образование в зависимости от света гликолевой кислоты в хлоропластах с последующим ее окислением в пероксисомах. По мнению В.В. Полевого (1989), высокие концентрации кислорода непосредственно снижают активность рибулозо-1,5-дифосфат-карбоксилазы и способны окислять первичные восстановленные продукты фотосинтеза.

Молекулярный кислород, образующийся при разложении молекулы воды, представляет собой побочный продукт фотосинтеза. Он может использоваться растением для дыхания или диффундировать из растения наружу в атмосферу. Следует указать, что почти весь содержащийся в атмосфере кислород, столь необходимый для жизни животных, имеет своим источником именно этот процесс. Кислород, связанный с углеродом, участвует в процессах массообмена, переходя из газообразного состояния в молекуле диоксида углерода в органические соединения и обратно (рис. 21; Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989). Эти два звена связаны между собой через водород, который меняет свой энергетический уровень за счет энергии солнечного излучения, поглощаемого фотосинтезирующими организмами. Водород вновь связывается с кислородом в процессах биологического окисления. В результате этого запасается биохимическая энергия, обеспечивающая все проявления жизни. Часть молекулярного кислорода включается в прямое окисление при участии ферментов-оксидаз, например, при окислении углеводов.

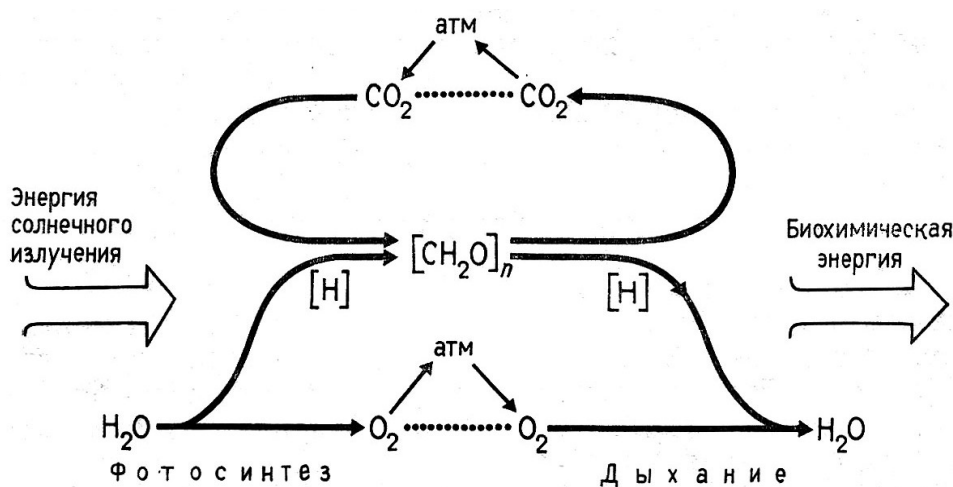


Рис. 21. Превращения кислорода

Кислород необходим не только для растений, но и для почвенных микроорганизмов. Если процесс генерации молекулярного кислорода осуществляется в надземном растительном ярусе за счет фотосинтеза, то связывание кислорода и образование CO_2 протекают в основном в почве в результате окислительных превращений органических веществ почвенными микроорганизмами. Кислород потребляется также при нитрификации, окислении метана, сероводорода (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

Р. Риклефс (1979), рассматривая вопросы, связанные с превращением кислорода, констатирует, что этот процесс несколько сложнее, чем можно было бы считать на основании уравнений, описывающих комплементарные процессы фотосинтеза и дыхания. Вода вступает в сложные биохимические процессы, происходящие при фотосинтезе, и, хотя такое же количество воды выделяется в процессе дыхания, ее молекулы, проходя через все эти процессы, не остаются совершенно неизменными. Молекула

кислорода, образующаяся при фотосинтезе, получает один свой атом от двуокиси углерода, а другой – от воды; молекула кислорода, потребляемая при дыхании, отдает один свой атом двуокиси углерода, а другой – воде (рис. 22; Риклефс Р., 1979).

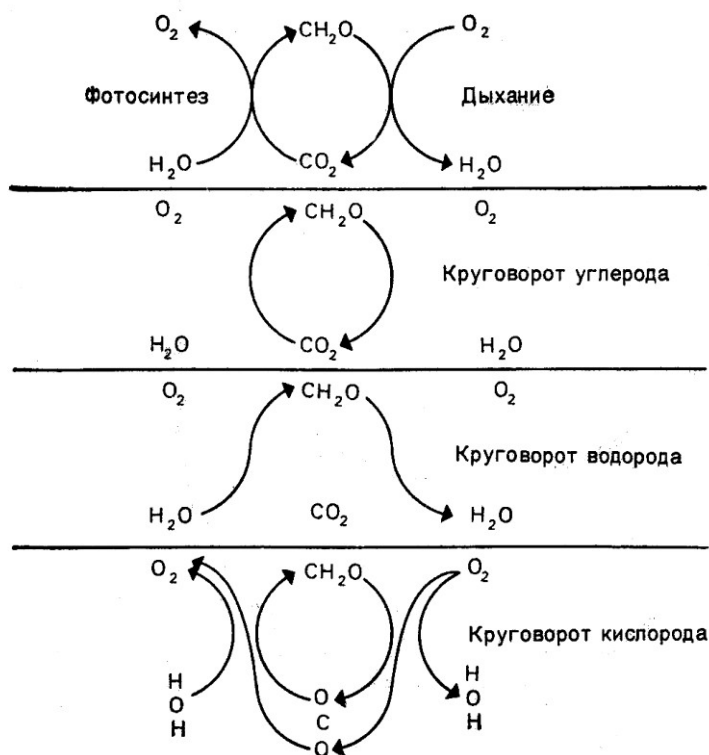


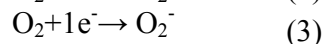
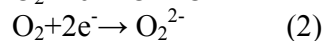
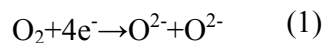
Рис. 22. Схема круговорота углерода, водорода и кислорода в процессах фотосинтеза и дыхания

Н.И. Якушкина (1980), рассматривая вопросы, связанные с дыханием, указывает, что кислород необходим для протекания аэробной фазы дыхания, именно кислород является конечным акцептором электронов, движущихся по дыхательной цепи. В его отсутствие дыхание уступает место брожению. По мере увеличения содержания кислорода аэробное дыхание усиливается, а брожение ослабляется. Однако при содержании этого газа ниже 5 % брожение еще продолжается, и выделение углекислоты несколько превышает поглощение кислорода. Это приводит к тому, что дыхательный коэффициент, как правило, становится больше единицы. При дальнейшем повышении содержания кислорода процесс брожения полностью ингибируется (эффект Пастера) и дыхательный коэффициент становится равным единице. Увеличение его доли выше 5-8 % обычно уже не сказывается на интенсивности дыхания.

Как указывает Б.Б. Вартапетян (1985), метаболизм кислорода имеет серьезное значение не только в энергетике клетки и в процессах биосинтеза клеточных компонентов, но и в процессах обезвреживания токсических для

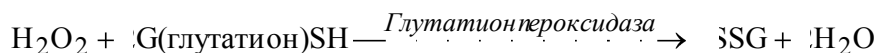
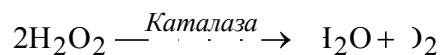
организма соединений. В то же время, несмотря на высокую значимость кислорода для жизни растений, высокие его концентрации могут оказать на них токсическое действие. Еще со времен Л. Пастера, изучавшего образование масляной кислоты бактериями, известно, что кислород токсичен для строго анаэробных видов. Неожиданностью явилось то, что кислород может оказать токсическое действие и на аэробные организмы. Поэтому у большинства организмов имеются ферменты, способные защищать клетку от токсичных продуктов, образующихся из O_2 (Шлегель Г., 1987).

В биологических средах следует различать три вида активации кислорода в зависимости от числа электронов, одновременно переносимых на молекулу O_2 :

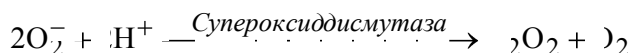


Реакцию (1) катализирует цитохромоксидаза – конечный фермент электрон-транспортной цепи. Здесь одновременно происходит перенос четырех электронов, и в результате получаются два иона O^{2-} , каждый из которых при взаимодействии с двумя протонами образует воду. Из всех ферментов только цитохромоксидаза и некоторые «синие ферменты», содержащие медь (тирозиназа, лакказа), способны переносить сразу четыре электрона на O_2 .

Реакция (2) характерна для некоторых ферментов, содержащих флаavin (глюкозооксидаза, оксидазы аминокислот, ксантинооксидаза). Эти ферменты одновременно переносят два электрона и восстанавливают O_2 до иона пероксида O_2^{2-} , который, реагируя с протонами, образует H_2O_2 . Перекись водорода для клетки токсична, так как окисляет, например, SH-группы; защитное действие в этом отношении оказывают каталаза и пероксидаза:



Так как ферменты, содержащие флаavin, есть у многих анаэробных и аэробных организмов, становится понятным, почему большинство аэробных организмов обладает каталазой. В реакции (3), катализируемой многими оксидазами (ксантинооксидазой, альдегидоксидазой, НАДФ-оксидазой и др.), переносится только один электрон. При этом образуется супероксид-ион O_2^- , который, будучи радикалом, очень реакционноспособен. Мы имеем здесь дело только с побочной реакцией названных ферментов; однако супероксид-радикал и продукт его реакции с H_2O_2 ($O_2^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow O_2 + H_2O + OH^-$) – гидроксил-радикал, будучи весьма реакционноспособными, вызывают образование в клетке высокореактивных соединений. Защитное действие оказывает супероксиддисмутаза:



Таким образом, супероксиддисмутаза совместно с каталазой превращает супероксид-радикалы в безвредный кислород (в основном состоянии). Как полагает Г. Шлегель (1987), повышенное присутствие кислорода переносят только те организмы, у которых имеется супероксиддисмутаза.

«Молекулярный кислород, – пишут И.П. Бабьева и Г.М. Зенова (1989), — как конечный акцептор электронов при окислении субстратов дыхания, абсолютно необходим именно для аэробной жизни. Для строго анаэробных организмов кислород токсичен. Известны токсические эффекты молекулярного кислорода и его производных и для аэробов: происходит окисление клеточных метаболитов, которые активно функционируют в восстановленной форме. Особенно чувствительна в молекулярному кислороду нитрогеназная система азотфиксации у прокариот. При фотосинтезе известно явление фотодинамического эффекта, в результате которого возникает синглетный кислород, токсическое действие которого проявляется в повреждении важных клеточных компонентов. Функцию «тушения» синглетного кислорода выполняют пигменты-каротиноиды, имеющиеся у большинства организмов, живущих в условиях прямого освещения. Очень токсичны для прокариот продукты неполного восстановления O_2 — супероксидный и гидроксидный радикалы, защита от которых связана с образованием ферментов — супероксиддисмутаза, каталазы, пероксидазы, разлагающих перекись водорода H_2O_2 ».

Благодаря тому, что кислород непосредственно связан с процессами биологического окисления, его недостаток подавляет прежде всего дыхательный и энергетический обмен, от которых зависит вся жизнедеятельность клетки. Отсутствие кислорода в среде обитания, вызывая необратимую деструкцию тонкой организации клеток, приводит вслед за этим к гибели всего растения. В ряде случаев это действительно является причиной изреживания посевов и гибели растений дикорастущей флоры.

В отношении устойчивости к анаэробным условиям среды все растения подразделены Б.Б. Вартапетяном (1985) на три основные категории: 1) истинно устойчивые; 2) кажущиеся устойчивыми и 3) неустойчивые. К первой категории относятся растения, устойчивые к аноксии, поскольку их резистентность проявляется в условиях полного исключения атмосферного кислорода из среды обитания и реализуется на молекулярном уровне. Ко второй категории относятся растения, клетки и ткани которых не обладают молекулярными механизмами адаптации к аноксии, довольно чувствительные к отсутствию молекулярного кислорода в среде обитания. В анаэробной среде они избегают анаэробноза благодаря транспорту O_2 из аэрируемых надземных организмов. Наконец, к третьей категории относятся мезофиты, у которых признаки истинной или кажущейся устойчивости либо не выражены, либо выражены слабо. Г.М. Гринева (1975) также различает три группы растений по устойчивости к гипоксии: 1) устойчивые к гипоксии; 2) факультативные анаэробы и 3) растения оксифильного типа, т. е. с повышенной чувствительностью к недостатку кислорода в окружающей среде.

4.1.1.3.4. Кислород в организме человека и животных

Кислород – один из немногих химических элементов, поступающих в организм человека и животных не только в связанном состоянии в виде воды и органических соединений, но и в молекулярной форме с вдыхаемым воздухом. Это обусловлено его необходимостью для биологического окисления (Москалев Ю.И., 1985).

Дыхание – одна из основных жизненных функций организма. Оно представляет собой совокупность процессов, обеспечивающих поступление в организм кислорода, использование его в окислительно-восстановительных процессах, а также удаление из организма углекислого газа. В процессе дыхания в клетках освобождается энергия, идущая на обеспечение жизнедеятельности организма. У млекопитающих животных и человека газообмен происходит в основном в альвеолах легких и лишь около 2 % кислорода, поступающего в кровь, проникает через кожу. Общая схема обмена кислорода и углекислого газа между клетками и кровью приведена на рисунке 23 (Козинец Г.И., 2000).

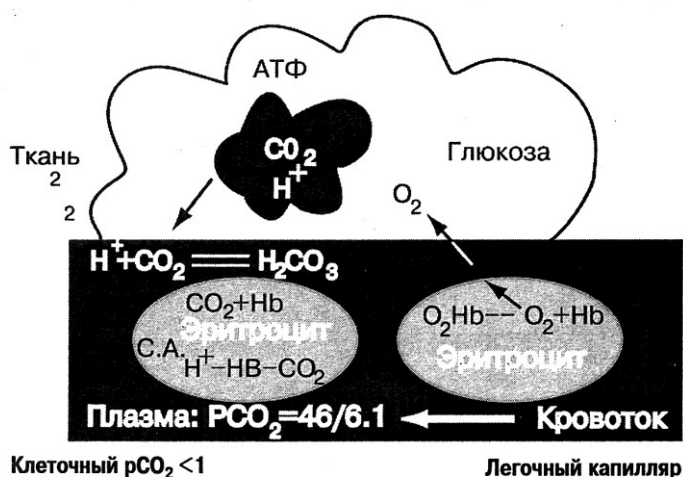


Рис. 23. Обмен кислорода и углекислого газа между клетками и кровью

От общего числа атомов, содержащихся в организме человека, на долю этого элемента приходится 25,5 %. Биологическое значение кислорода трудно переоценить. Только немногие низшие живые организмы, называемые анаэробами, могут существовать при отсутствии кислорода. Теплокровные животные погибают без этого газа в течение нескольких минут. Они, как и растения, при дыхании поглощают атмосферный кислород, а выделяют диоксид углерода. У животных и человека кислород, проникая в кровь, соединяется с гемоглобином и образует легко диссоциирующее соединение – оксигемоглобин. В капиллярных сосудах он диссоциирует на гемоглобин и кислород, который через стенки капилляров диффундирует в ткани. Связь между молекулами кислорода и гемоглобином очень не прочна и осуществляется за счет содержащегося в нем железа: 1 г гемоглобина может связывать 1,33 см³ кислорода. Согласно данным А. Ленинджера

(1985), гемоглобин эритроцитов в артериальной крови, протекающей от легких к периферическим тканям, насыщен кислородом приблизительно на 96 %. В венозной же крови, возвращающейся в сердце, гемоглобин насыщен кислородом лишь на 64 %. Таким образом, каждые 100 мл крови, проходящие через ткань, оставляют в ней около одной трети содержащегося в них кислорода, что составляет около 6,5 мл газообразного кислорода при атмосферном давлении и температуре человеческого тела.

Важной величиной, характеризующей особенности газообмена и обмена веществ в живых организмах, является дыхательный коэффициент (ДК), который численно равен отношению объема углекислого газа, выделяемого из организма при дыхании, к объему поглощаемого за это же время кислорода. ДК, прежде всего, зависит от химической природы дыхательного субстрата, содержания углекислого газа и кислорода в атмосфере. У человека и животных этот показатель, как правило, находится в пределах 0,7-1,0. При окислении углеводов на 1 моль потребляемого кислорода в организме образуется 1 моль углекислого газа, т. к. весь потребляемый из вдыхаемого воздуха кислород в конечном итоге идет на окисление только углерода углеводов, а окисление находящегося в составе углеводов водорода до воды обеспечивается заключенным в молекуле углевода кислородом. При окислении жиров, в молекуле которых содержится значительное количество атомов водорода и мало атомов кислорода, потребление кислорода количественно связано также с образованием воды из содержащегося в них кислорода. Вследствие этого объем образовавшегося в организме углекислого газа при распределении жиров обычно меньше объема потребляемого кислорода. При окислении жиров дыхательный коэффициент 0,70-0,72 (Москалев Ю.И., 1985).

Основную роль в транспорте кислорода от легких к тканям играет гемоглобин, содержащийся в эритроцитах. 1 г гемоглобина связывает 1,31 мл кислорода. У здорового человека 100 мл хорошо оксигенированной крови связывают 21 мл кислорода. Условно средний человек потребляет 242 л O_2 за 1 мин; при ДК равном 0,82 он выделяет за этот же период времени 198 мл CO_2 . Кислород потребляется организмом в зависимости от энергетических затрат. По данным Ю.И. Москалева (1985), при суточном расходе энергии 12560 кДж условный человек должен выдыхать 510 л CO_2 . Баланс кислорода для условного человека: поступление у мужчин с пищей и жидкостями $2600 \text{ г}\cdot\text{сут}^{-1}$, с воздухом 92; выделение с мочой 1300, с калом 100, с выдыхаемым воздухом 730, с потом 580, неуловимые потери $780 \text{ г}\cdot\text{сут}^{-1}$; поступление с пищей и жидкостями у женщин $1800 \text{ г}\cdot\text{сут}^{-1}$, с воздухом 600; выделение с мочой $1100 \text{ г}\cdot\text{сут}^{-1}$, с калом 90, с выдыхаемым воздухом 510, с потом 370, неуловимые потери $530 \text{ г}\cdot\text{сут}^{-1}$.

По данным Дж. Эмсли (1993), в организме среднего человека кислорода содержится 43 кг. На долю этого элемента в мышечной ткани приходится 16,0 %, в костной – 28,5 %. Кратность накопления кислорода в организме равна 12, в мягких тканях 10,8, а в скелете 1,34. Скорость выделения вдыхаемого кислорода соответствует скорости окисления в организме органических соединений.

4.1.1.4. Углерод

Кто из вас не знает сверкающего всеми цветами радуги драгоценного алмаза, серого графита или, наконец, черного куска угля? Все это лишь различные формы, в которых встречается в природе один и тот же химический элемент — углерод.

А.Е. Ферсман, 1959

В противоположность азоту, источники углерода в природе столь же многочисленны, сколь и многообразны. Между тем только углекислота, находящаяся в атмосфере, либо в растворенном состоянии в воде, представляет собой источник углерода, который служит основой для переработки его в органическое вещество живых существ.

П. Дювиньо, М. Танг, 1973

4.1.1.4.1. Химия и история открытия углерода

Углерод — химический элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева, с порядковым номером 6 и атомной массой 12,011. В природе встречаются два стабильных изотопа: ^{12}C и ^{13}C , относительная распространенность которых на Земле составляют соответственно 98,892 и 1,108 %. Получены также искусственные радиоактивные изотопы ^{11}C и ^{14}C с периодом полураспада соответственно 20 мин и $5,6 \cdot 10^3$ лет, которые используют как радиоактивные индикаторы. Известны четыре кристаллические модификации углерода: графит, алмаз, карбин и лонсдейлит.

Электронная структура атома углерода: $1s^2 2s^2 2p^2$; атомный радиус 77, ионный: $\text{C}^{4-} - 260$, $\text{C}^{4+} - 20$, вандерваальсов 185, ковалентные соответственно в одинарной, двойной и тройной связях 77, 67, 60 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,55, по Оллреду 2,50; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,25, по Клементи 3,14, по Фрезе-Фишеру 2,87. В химических соединениях углерод проявляет степени окисления -4 ; $+2$; $+4$. (Эмсли Дж., 1993).

Углерод известен с глубокой древности. Человек познакомился с углеродом даже раньше, чем научился добывать огонь, встречаясь со сторевшими от удара молнии лесами. Когда же человек овладел искусством добывания огня, углерод стал его постоянным спутником. Древесный уголь служил для восстановления металлов из руд, алмаз — как драгоценный камень. Значительно позднее стали применять графит для изготовления тиглей и карандашей, а еще позже — для изготовления графитовых стержней-замедлителей быстрых нейтронов в атомных реакторах.

В 1778 г. К. Шееле, нагревая графит с селитрой, обнаружил, что при этом, как и при нагревании угля с селитрой, выделяется углекислый газ. Химический состав алмаза был установлен в результате опытов А. Лавуазье (1772) по изучению горения алмаза на воздухе и исследований С. Теннанта (1797), доказавшего, что одинаковые количества алмаза и угля дают при окислении равные количества углекислого газа. Это дало А. Лавуазье основание считать, что алмаз и уголь имеют одно и то же «начало». В 1787 г. в книге А. Лавуазье, А. Гитона де Морво, К. Бертолле, А. Фуркруа «Метод химической номенклатуры» появляется название кар-

бонеум. Латинское название *carboneum* углерод получил от *carbo* – уголь (Чернов Н.Н., 1977). «Можно провести некоторую параллель между самим элементом, — пишут Д.Н. Трифонов и В.Д. Трифонов (1980), – и его латинским названием, корень которого восходит к одному из самых древних языков – санскриту. Санскритское «кра» означает кипятить, варить. Русское же название восходит к корню гор- – гар-, который мог переходить в гол- или гал-. В древнерусском языке уголь назывался угель или же югель. Эти слова имеют тот же корень. В старой русской литературе уголь назывался углетвором. Название «углерод» было предложено в 1824 г.».

При обычной температуре все аллотропические видоизменения углерода инертны. С повышением температуры происходит разрыв их кристаллических решеток, освобождающиеся атомы, обладая большой активностью, легко вступают в многочисленные соединения с атомами неметаллов и металлов. Для углерода характерно образование четырех ковалентных связей, обусловленное возбуждением внешней электронной оболочки до состояния $2sp^3$. Поэтому углерод способен в равной степени как притягивать, так и отдавать электроны. Химическая связь может осуществляться за счет sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридных орбиталей, которым соответствуют координационные числа 4, 3 и 2. Число валентных электронов углерода и число валентных орбиталей одинаково; это одна из причин устойчивости связи между атомами углерода (Чернов Н.Н., 1977). Углерод образует прочные одинарные σ -связи с водородом и фтором, а также прочные одинарные, двойные и тройные связи углерод—углерод, связи с азотом и кислородом. Двойные и тройные связи углерода приблизительно вдвое и втрое прочнее одинарных. Одинарные σ -связи углерода с элементами третьего периода менее прочны. Поэтому термодинамически более устойчивыми и распространенными являются соединения углерода с водородом, кислородом и азотом. Так как атом углерода может иметь четыре σ -связи, он способен прочно связывать атомы С, N и O в гибкие цепи, в плоские и неплоские кольца, а также в разветвленные трехмерные системы. Разветвленные и неразветвленные цепи и разнообразные кольца (циклические структуры), в свою очередь, способны нести различные функциональные группы: —OH, —NH₂, —COOH, —SH. Некоторые фрагменты цепей и колец, такие как >C= и >N- , являются функциональными группами. Уникальная способность атомов углерода соединяться между собой с образованием прочных и длинных цепей и циклов привела к возникновению громадного числа разнообразных соединений. Особенностью биологически важных органических соединений является их реакционная способность, связанная не только с наличием большого числа функциональных групп, но и с легкостью изменения геометрической формы органических молекул, их конформаций (Князев Д.А., Смарьгин С.Н., 1990).

4.1.1.4.2. Распространение углерода в природе

Среднее содержание углерода в земной коре равно $2,3 \cdot 10^{-2}$ %. В ультраосновных и основных горных породах его содержится $1 \cdot 10^{-2}$ %, средних — $2 \cdot 10^{-2}$ %, кислых — $3 \cdot 10^{-2}$ %. Углерод накапливается в биосфере Земли (рис. 24; Перельман А.И., 1972).

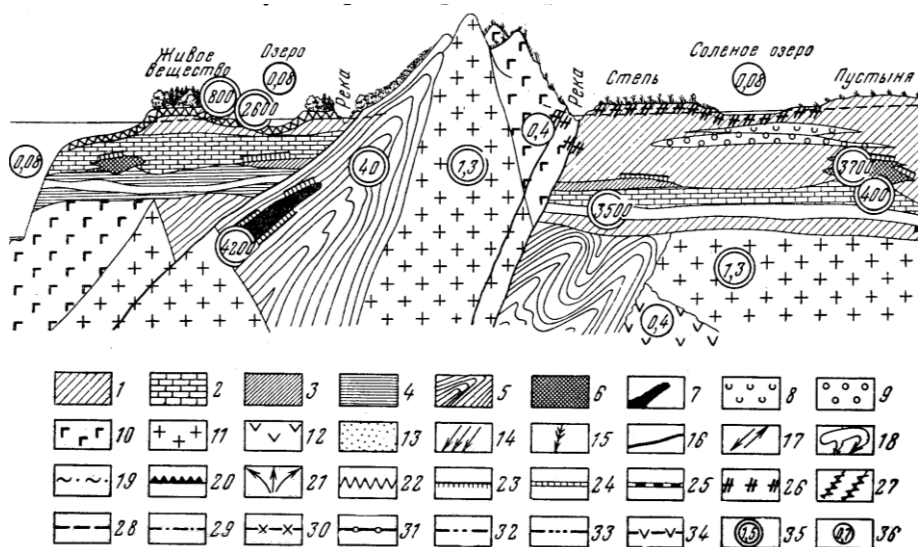


Рис. 24. Геохимия углерода в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислое выщелачивание; 15 – сернокислое выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. Кларки концентрации: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

В живом веществе содержится 18 % углерода, древесине – 50 %, каменном угле – 80 %, нефти – 85 %, антраците – 96 %. Значительная часть углерода литосферы сосредоточена в известняках и доломитах. Число собственных минералов углерода – 112; исключительно велико число органических соединений углерода – углеводов и их производных. С накоплением углерода в земной коре связано накопление и многих других элементов, сорбируемых органическим веществом и осаждающихся преимущественно в виде нерастворимых карбонатов. В отличие от других аниогенных элементов – продуктов вулканизации, углерод не накапливается в гидросфере. Поглощенный живым веществом, он в главной массе своих атомов сосредоточен в литосфере. Поэтому талассофильность углерода низкая – $9 \cdot 10^{-2}$, значительно ниже, чем хлора – 111, брома – 30, серы – 18. По талассофильности углерод близок к иоду – 10,12, селену – 0,08 и магнию – 0,07 (Перельман А.И., 1972).

Большую геохимическую роль в земной коре играют CO_2 и угольная кислота. Огромное количество CO_2 выделяется при вулканизме – в истории Земли это было основным источником углерода для биосферы. Диоксид углерода обладает уникальными физическими и химическими свойствами, благодаря чему является циркулирующей формой неорганического углерода. Повышение уровня его в атмосфере может привести не только к усилению интенсивности фотосинтеза, а значит, и к повышенному накоплению растительной массы на Земле, но и к потеплению климата. Дело в том, что

нагреваемая Солнцем Земля отдает часть поглощенной энергии обратно в космическое пространство в виде инфракрасного излучения. Диоксид углерода интенсивно поглощает именно инфракрасное излучение, задерживая тем самым эту тепловую энергию в атмосфере и создавая так называемый «парниковый эффект» (рис. 25; Гэлстон А., Девис П., Сэттер Р., 1983).

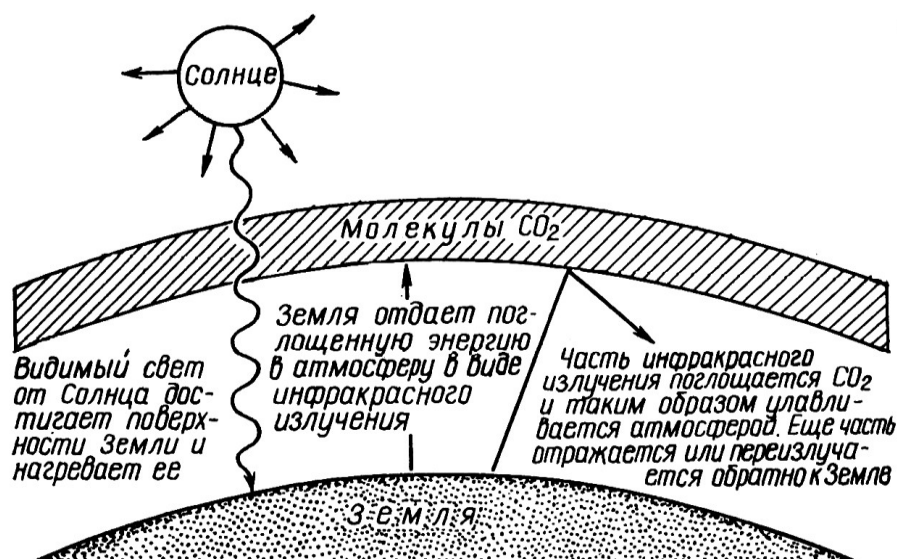


Рис. 25. «Парниковый эффект», обусловленный присутствием углекислого газа в атмосфере

Благодаря «парниковому эффекту» при ясном небе только 10-20 % земного излучения может, проникая сквозь атмосферу, уходить в космическое пространство. Таким образом, происходит разогрев атмосферы и переизлучение части энергии обратно к Земле (Сытник К.М., Брайон А.В., Гордецкий А.В., 1987).

Углерод – четвертый по распространенности элемент в Космосе (после Н, He и О). Атмосферы Марса и Венеры богаты CO_2 , планет-гигантов – CH_4 . Все без исключения метеориты содержат углерод, им обогащены углистые хондриты, содержащие органические соединения.

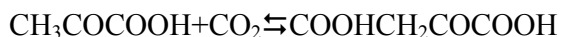
В почвах углерод содержится в виде различных органических и минеральных соединений. Органическое вещество в почвах мира содержит в три раза больше углерода, чем вся наземная растительность. По данным Д.С. Орлова, Л.К. Садовниковой и И.Н. Лозановской (2002), почвенный покров Земли ежегодно отдает в атмосферу около 5 % своих запасов углерода за счет образования углекислого газа из органического вещества. Из минеральных соединений углерода в почвах наиболее распространены карбонаты: карбонат кальция – мел, мрамор и известняк CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$. Углерод входит в состав бикарбонатов кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, содержащихся в почвенном растворе. В виде CO_2 он является компонентом газовой фазы почвы. Согласно Н.П. Ремезову (1952), содержание CO_2 в почвенном растворе колеблется от 0,1 до 15 %. Он образуется в почве главным образом благодаря биоло-

гическим процессам. Это прежде связано с процессами дыхания, брожения и гниения. Частично CO_2 может поступать в почвенный воздух из грунтовых вод, а также в результате его десорбции из твердой и жидкой фаз почвы. Определенное количество диоксида углерода может возникать при превращении бикарбонатов в карбонаты во время испарения почвенных растворов и в процессе воздействия кислот на карбонаты почвы, а также химического окисления органического вещества:



Обогащенный углекислым газом и обедненный кислородом почвенный воздух снова восстанавливает свой состав в результате диффузии газов, которая приводит к выравниванию концентраций в сообщающихся объемах. Более богатый кислородом атмосферный воздух проникает в почву, вытесняя оттуда почвенный воздух с высоким содержанием диоксида углерода. Схематически это выглядит так: почва поглощает O_2 и выделяет CO_2 , что характерно для процесса дыхания. Поэтому газообмен между почвой и атмосферой называется «дыханием» почвы. Чем интенсивнее биологические процессы в почве, тем больше она выделяет углекислоты. По количеству выделенной CO_2 можно ориентировочно судить о биологической активности почвы (Кирюшин В.И., 1996). Чем больше содержание органического вещества в почве, тем больше она выделяет CO_2 . Торфяно-глеевые почвы тундры в год выделяют CO_2 в количестве 0,3 т/га, подзолистые почвы хвойных лесов – от 3,5 до 30, бурые и серые лесные почвы – от 20 до 60, степные черноземы – 40-70 т/га (Кауричев И.С., Панов Н.П., Розов Н.Н. и др., 1989). CO_2 почвенного воздуха находится в состоянии постоянного обмена с атмосферой. По данным Дж. Эмсли (1993), атмосфера содержит $3,35 \cdot 10^{-2} \%$ CO_2 , $0,02 \cdot 10^{-4} \%$ CO и $1,7 \cdot 10^{-4} \%$ CH_4 . Количество углекислоты в почвенном воздухе на порядок превышает атмосферное.

Биологическое связывание диоксида углерода в почвах проходит в процессе хемосинтеза и гетеротрофной фиксации. К хемосинтезирующим организмам относятся нитрификаторы, карбоксидобактерии, серобактерии, тионовые железобактерии, водородные бактерии. Они называются так по субстратам окисления, которыми могут быть NH_3 , NO_2^- , CO , H_2S , S , Fe^{2+} , H_2 . Некоторые виды – облигатные хемолитоавтотрофы, другие – факультативные. К последним относятся карбоксидобактерии и водородные бактерии. В отсутствие органических веществ они используют энергию окисления водорода или окиси углерода для фиксации CO_2 , а при наличии органических соединений переходят на гетеротрофный тип питания, т. е. ведут себя как миксотрофы. Гетеротрофная фиксация CO_2 происходит путем присоединения к готовым углеродным цепям. Акцепторами CO_2 могут быть различные органические кислоты, чаще всего пировиноградная (реакция Вуда-Веркмана):



При анаэробном разложении органических веществ в почве имеет место образование метана. Метанообразующие бактерии составляют последнее звено анаэробной пищевой цепи, в начале которой находятся полисахариды, белки и жиры. В этой цепи участвуют также бактерии, сбрасывающие цел-

люлозу до сукцината, пропионата, бутирата, лактата, ацетата, спиртов, CO_2 и H_2 ; ацетогенные бактерии, сбраживающие эти первичные продукты брожения до ацетата, формиата, CO_2 и H_2 . Эти вещества в свою очередь служат субстратами для метанобразующих бактерий (рис. 26; Шлегель Г., 1987).

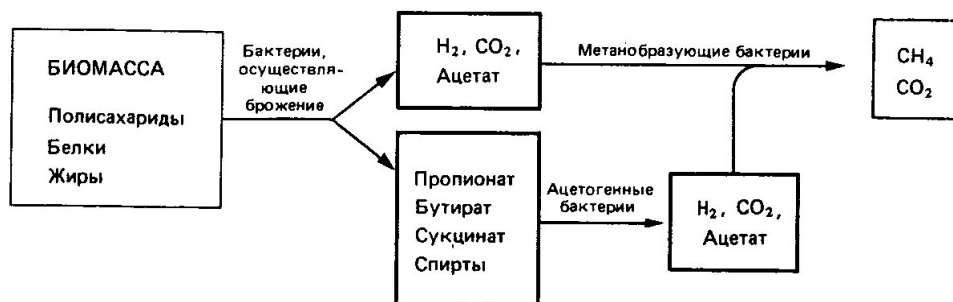


Рис. 26. Схема разложения органического вещества в почве в анаэробных условиях

Метаногены, т. е. метанобразующие бактерии используют для получения энергии CO_2 в качестве акцептора водорода, что ведет к образованию метана (рис. 27; Шлегель Г., 1987). Таким образом, метанообразование можно по аналогии с другими видами дыхания называть карбонатным дыханием. Поэтому метанобразующие виды характеризуют как анаэробные автотрофные бактерии, окисляющие водород:

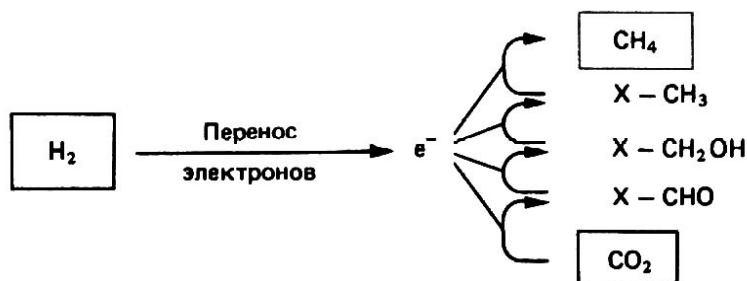
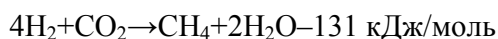
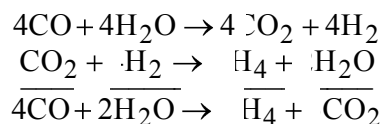


Рис. 27. Схема образования метана

Некоторые метанообразующие бактерии могут превращать в метан и окись углерода. При этом в качестве промежуточных продуктов образуются CO_2 и H_2 :



Подсчеты Г. Шлегеля (1987) показывают, что около 1,5 % углерода, поступающего в результате минерализации органических веществ в виде CO_2 в атмосферу, сначала попадает туда в виде метана и лишь затем превращается под воздействием гидроксильных радикалов (OH^\cdot) в CO , а потом в CO_2 . К экосистемам, в которых образуется метан, относятся большие площади, занятые тундрой и болотами (отсюда другое название метана – болотный газ); осадки на дне прудов и озер; лиманы, марши, эстуарии и рисовые поля. По расчетам Д.С. Орлова, Л.К. Садовниковой и И.Н. Лозановской (2002), за год эмиссия метана из затопляемых рисовых почв достигает от 80 до $200 \cdot 10^{12}$ г. Из этого количества до 90 % метана выделяется в атмосферу путем транспорта его растениями; около 10 % CH_4 преодолевает слой воды на рисовых чеках в форме газовых микропузырьков и менее 1 % – диффузией через слой воды, так как растворимость метана в воде невелика и составляет при обычных условиях – 2-5 мг в 100 мл. Из почв, занятых под рисом, в атмосферу выделяется лишь небольшая часть всего метана – порядка 4-10 %, остальная часть вторично используется микробным населением почвы.

Помимо одноуглеродных соединений микробиологическому разложению в почве подвергнуты и сложные безазотистые вещества – гемицеллюлозы, пектины, крахмал, лигнин, а также жиры, воска, углеводороды. Первыми деструкторами перечисленных полимеров могут выступать лишь те микроорганизмы, которые обладают гидролитическими ферментами, за что они и получили название гидролитиков. В аэробной зоне такими микробами-гидролитиками являются грибы, некоторые, главным образом, грамположительные бактерии, в том числе актиномицеты. В анаэробной зоне гидролитики представлены только бактериями, в основном, из группы клостридий (рис. 28; Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

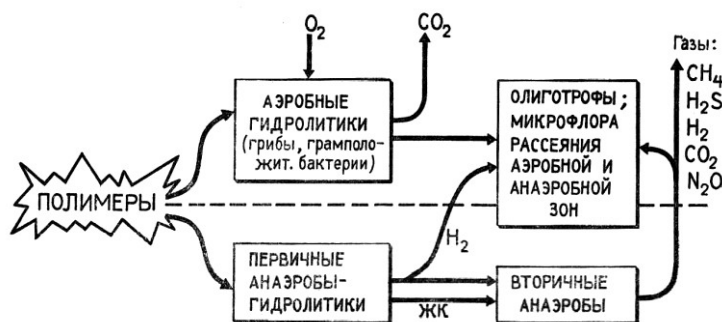


Рис. 28. Схема микробного разложения полимеров в аэробной и анаэробной зоне

Превращения полимеров при доступе кислорода происходят глубоко, до освобождения CO_2 , и лишь небольшая часть продуктов распада попадает «в зону рассеяния», где олиготрофные микроорганизмы аэробной зоны заканчивают переработку этих продуктов, собирая их из среды, где они рассеяны в низкой концентрации. В анаэробных условиях в процессе первичного разложения органических веществ в качестве продуктов рас-

пада образуются жирные кислоты и молекулярный водород, который мигрирует в аэробную зону, где подвергается окислению водородными бактериями, а также включается в метаболические пути других бактерий. Часть водорода в анаэробной зоне используется вторичными анаэробами, например метаногенными бактериями, восстанавливающими CO_2 до метана, который тоже мигрирует в окислительную зону и там улавливается метанооксиляющими бактериями. Жирные кислоты поступают ко вторичным анаэробам, например сульфатредуцирующим и денитрифицирующим бактериям, которые используют их как источники углерода и энергии при восстановлении неорганических акцепторов электрона, таких как сульфаты или нитраты (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

Как и почва, океаны также каждый год обмениваются большими количествами CO_2 с атмосферой. В незагрязненной среде потоки воздух–море и море–воздух в целом сбалансированы, и в обоих направлениях каждый год перемещается около 90 Гт С. Такие потоки вверх и вниз управляются изменениями в температуре поверхностного слоя воды в океанах, которая влияет на способность воды растворять CO_2 , а также потреблением и продукцией газа в процессах фотосинтеза и дыхания/разложения в околоповерхностных водах (Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т. и др., 1999). По данным Дж. Эмсли (1993), в водах Мирового океана углерода содержится порядка $(23-28) \cdot 10^{-4} \%$. Примерно такая же концентрация углерода в водах рек и озер. В гидросфере Земли углерод (помимо содержания в живых организмах) присутствует в двух главных формах: в составе органического вещества (растворенного в воде и отчасти находящегося в виде взвешенных дисперсных частиц) и в составе взаимосвязанных ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} и CO_2 (Добровольский В.В., 1998). Общие количества и соотношения HCO_3^- , CO_3^{2-} и CO_2 в воде зависят от рН, солености, парциального давления диоксида углерода в атмосфере и температуры. В водах, имеющих кислую реакцию, доминирует свободная двуокись углерода, но ее содержание резко падает при нейтральном значении рН, при рН=7-9 преобладает HCO_3^- , а при более щелочной реакции становится ощутимым присутствие ионов CO_3^{2-} .

Т.А. Карюхина и И.Н. Чурбанова (1974) графически изобразили связь между рН и содержанием углекислых соединений в воде (рис. 29). Из предложенного ими графика следует, что при рН=3,7-4,0 вся находящаяся в воде углекислота представлена только углекислым газом.

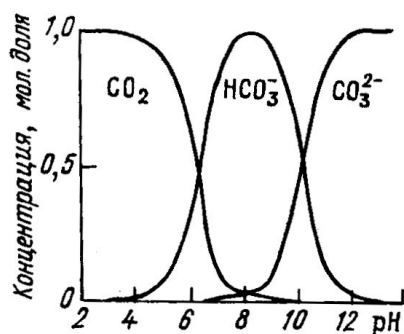


Рис. 29. Распределение CO_2 , HCO_3^- , и CO_3^{2-} в зависимости от величины рН воды

По мере повышения величины рН доля CO_2 уменьшается, а следовательно, возрастает доля гидрокарбонатов. При рН=8,3-8,4 практически вся углекислота (98 %) находится в виде гидрокарбонатов HCO_3^- , а на долю $\text{CO}_2+\text{CO}_3^{2-}$ приходится менее 2 %. При дальнейшем возрастании рН до значений 8,3-8,4 свободного CO_2 в воде нет, а в растворе находится гидрокарбонат- и карбонат-ион. Такое распределение между компонентами карбонатного равновесия в воде в зависимости от рН подтверждается и теоретически рассчитанными А.М. Никаноровым (1989) соотношением (табл. 13).

Таблица 13. Соотношение компонентов карбонатного равновесия в зависимости от рН воды

Форма	рН							
	4	5	6	7	8	9	10	11
H_2CO_3	99,7	97,0	76,7	24,99	3,22	0,32	0,02	—
HCO_3^-	0,3	3,0	23,3	74,98	96,70	95,84	71,43	20,0
CO_3^{2-}	—	—	—	0,03	0,08	3,84	28,55	80,0

Углерод – важнейший биогенный элемент, составляющий основу жизни на Земле, структурная единица огромного числа органических соединений, участвующих в построении организмов и обеспечении их жизнедеятельности. Значительная часть необходимой организмам энергии образуется в клетках за счет окисления углерода. Возникновение жизни на Земле рассматривается в современной науке как сложный процесс эволюции углеродистых соединений. Согласно А.И. Опарину (1957; 1960), первые органические соединения на Земле имели абиогенное происхождение. Источником углерода служили метан (CH_4) и цианистый водород (HCN), содержащиеся в первичной атмосфере Земли. С возникновением жизни единственным источником неорганического углерода, за счет которого образуется все органическое вещество биосферы, является двуокись углерода (CO_2), находящаяся в атмосфере, а также растворенная в природных водах в виде HCO_3^- . Наиболее мощный механизм усвоения углерода – фотосинтез – осуществляется повсеместно зелеными растениями. На Земле существует и эволюционно более древний способ усвоения CO_2 путем хемосинтеза; в этом случае микроорганизмы-хемосинтетики используют не лучистую энергию Солнца, а энергию окисления неорганических соединений.

Содержание углерода в живых организмах в расчете на сухое вещество составляет 34,5-40,0 % у водных растений и животных, 45,4-46,5 % у наземных зеленых растений. В процессе жизнедеятельности организмов, в основном за счет тканевого дыхания, происходит окислительный распад органических соединений с выделением во внешнюю среду CO_2 . После гибели животных и растений часть углерода вновь превращается в CO_2 в результате осуществляемых микроорганизмами процессов гниения. Таким образом происходит круговорот углерода в природе (рис. 30).

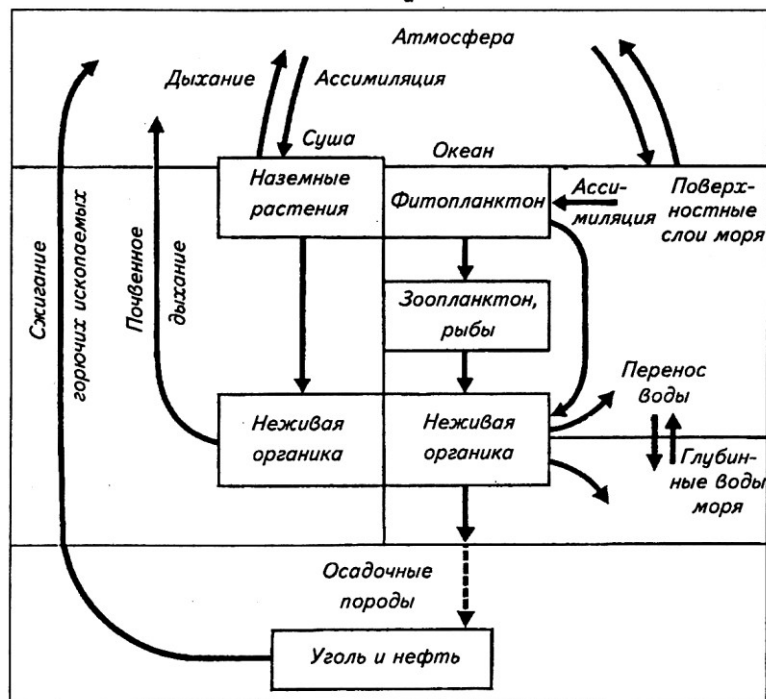
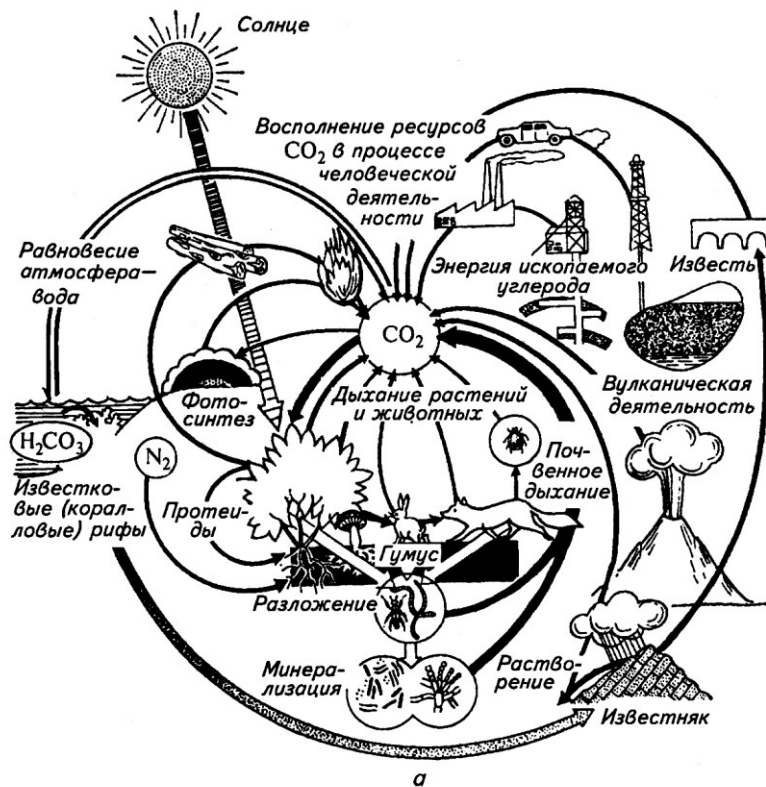
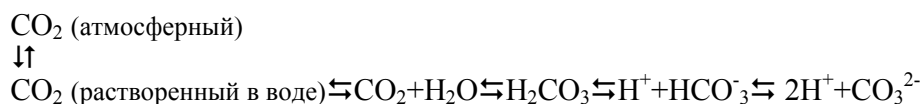


Рис. 30. Круговорот углерода:
 а – по П. Дювиньо, М. Тангу, 1973; б – по Б. Болину, 1972

Ежегодно зеленые растения Земли извлекают из атмосферы до 300 млрд. т CO_2 или 100 млрд. т углерода, что совпадает с итоговым поступлением этого газа в атмосферу за счет дыхания растений и животных, промышленности и транспорта. При этом годичный круговорот массы углерода на суше определяется как массой составляющих его звеньев биосферы, так и количеством углерода, захватываемым каждым звеном. За год в процессе фотосинтеза на суше связывается 60 млрд. т углерода; в процессе разложения органического вещества высвобождается 48 млрд.; поступает в почву и «консервируется» в многолетних фитоценозах 10 млрд.; погребается в осадочной толщине литосферы, включая реакции диоксида углерода с горными породами, 1 млрд.; поступает в результате сжигания топлива 4 млрд. т углерода

Продуктивность фотосинтеза в океане определяют от $20 \cdot 10^9$ до $60 \cdot 10^9$ т $\text{C}_{\text{орг}}$ в год. В силу того, что синтезированное планктоном органическое вещество почти полностью захватывается и разлагается последующими трофическими циклами, в осадок уходит не более $0,1 \cdot 10^9$ т/год. Таким образом, на протяжении года живое вещество суши и океана поглощает около $440 \cdot 10^9$ т CO_2 или $120 \cdot 10^9$ т $\text{C}_{\text{орг}}$, большая часть которого вновь возвращается в океан и атмосферу (Добровольский В.В., 1998).

Второй крупный биогеохимический цикл углерода связан с взаимодействием CO_2 атмосферы и природных вод. Между газами тропосферы и поверхностным слоем океана существует подвижное равновесие. Обмен CO_2 между гидросферой, атмосферой и литосферой выражается следующими реакциями:



Масса гидрокарбонат-иона в Мировом океане равна $196 \cdot 10^{12}$ т, в пересчете на CO_2 – $141 \cdot 10^{12}$ т. Это количество почти в 60 раз превышает массу углекислого газа, находящегося в атмосфере. Таким образом, океан является основным резервуаром CO_2 на поверхности Земли.

Благодаря процессу растворения-выделения углекислого газа с поверхности океана и карбонат-гидрокарбонатной системе происходит массообмен CO_2 между атмосферой и океаном. Движение масс CO_2 схематично можно представить следующим образом. Углекислый газ активно растворяется в холодной воде приполярных районов океана. При охлаждении возрастает и плотность воды. Массы холодной воды опускаются на глубину и в виде мощных холодных течений перемещаются к экватору. Они постепенно нагреваются, уменьшают плотность, поднимаются вверх и освобождаются от избытка CO_2 . По выражению А.П. Виноградова (1967), океан действует как грандиозный насос, забирая CO_2 из атмосферы в холодных областях и отдавая ее в тропических областях.

Важную роль в глобальном массообмене углерода играет водный сток с Мировой суши. По расчетам В.В. Добровольского (1998), ежегодно с поверхности Мировой суши выносятся $0,5 \cdot 10^9$ т углерода, находящегося в карбонатной системе, и $0,28 \cdot 10^9$ т органического углерода. Движение масс углерода в глобальном цикле приведено в таблице 14.

Таблица 14. Миграция масс углерода в биосфере

Процессы массообмена	Масса углерода, $1 \cdot 10^9$ т/год
Мировая суша:	
Биологический круговорот (фотосинтез – деструкция органического вещества)	85
Массообмен между сушей и тропосферой ионов $[\text{HCO}_3^-]$:	
поступление в тропосферу	0,136
вымывание с осадками из тропосферы	0,139
Вынос с речным стоком:	
растворенных неорганических ионов	0,47
растворенного органического вещества	0,28
взвешенного органического вещества	0,20
Перенос ионов $[\text{HCO}_3^-]$ - с воздушными массами морского происхождения на сушу	0,003
Океан:	
круговорот фотосинтетиков планктона	50
растворение CO_2 океаном	30
выделение CO_2 из океана	30
удаление в осадки Сорг	0,08
удаление в осадки Ск	0,16

Завершая свой анализ глобального цикла углерода в биосфере, В.В. Добровольский (1998) выделяет в нем два самостоятельных крупных цикла массообмена. Первый из них обеспечивается ассимиляцией диоксида углерода и разложением воды путем фотосинтеза органического вещества и его последующего разложения с образованием CO_2 . Второй цикл обусловлен процессом поглощения-выделения углекислого газа природными водами при химическом взаимодействии CO_2 и H_2O с образованием карбонат-гидрокарбонатной системы. Оба цикла неразрывно связаны деятельностью живого вещества. Живое вещество биосферы, глобальный круговорот воды и карбонат-гидрокарбонатная система регулируют циклический массообмен углерода между атмосферой, сушей и океаном.

4.1.1.4.3. Значение углерода в жизни растений

Углерод является универсальным компонентом массы живых растений. По данным Б.А. Ягодина, Ю.П. Жукова и В.И. Кобзаренко (2002), на долю углерода приходится 45 % сухой массы растения. Он входит в состав всех без исключения: 1) углеводов клетки, включенных в качестве структурных фрагментов в нуклеиновые кислоты и выполняющих роль молекулярного «топлива» клетки; 2) белков, играющих роль исполнительных механизмов, «молекулярных машин», которые осуществляют самые разнообразные функции живой клетки, начиная с фотосинтеза и кончая переносом веществ через мембраны; 3) нуклеиновых кислот, которые программируют работу всей клетки и, в первую очередь, работу механизмов

сборки белков; 4) липидов, образующих мембраны клетки. Углерод, поглощаемый растениями в виде CO_2 , является основным субстратом фотосинтеза. Растения способны воспринимать углекислоту через корни, но основная масса CO_2 поступает через листья.

Анатомическое строение листа приспособлено к тому, чтобы обеспечить поступление CO_2 к клеткам, содержащим зеленые пластиды. Наличие межклетников обеспечивает доступ CO_2 ко всем клеткам. К эпидермису, расположенному на верхней стороне листа, примыкает палисадная паренхима, клетки которой вытянуты перпендикулярно поверхности листа. Палисадная паренхима — это основная ассимиляционная ткань листа, особенно богатая хлоропластами. Густая сеть жилок в листе не только облегчает снабжение клеток паренхимы водой, но и способствует быстрому оттоку из листа углеводов, образующихся в процессе фотосинтеза. Для того чтобы процесс фотосинтеза протекал нормально, в клетки к зеленым пластидам должен непрерывно поступать диоксид углерода. Небольшое количество CO_2 образуется в самом листе в результате дыхания. Однако основным поставщиком его служит атмосфера. В результате поглощения листом углекислого газа возникает градиент концентрации этого газа, что и вызывает непрерывную диффузию CO_2 в направлении фотосинтезирующих органов растения. Углекислый газ диффундирует из более отдаленных слоев воздуха в близлежащие к листу и далее в межклеточные пространства, из них — в клетки и затем к хлоропластам. Чем быстрее используется в процессе фотосинтеза двуокись углерода, тем больше падает ее парциальное давление в межклетниках и тем быстрее поступает в них CO_2 (Якушкина Н.И., 1980).

Проникновение углекислого газа в растение при открытых устьицах совершается с большой скоростью, несмотря на то, что общая площадь их невелика. Он поступает не пропорционально площади, а пропорционально диаметру устьичных щелей. Расположение их таково, что CO_2 при открытых устьицах поступает так быстро, как будто бы эпидермиса нет (Генкель П.А., 1975).

В общем понимании фотосинтез представляет абсорбцию углекислого газа. Этот процесс, т. е. фотосинтез, проходит в несколько последовательных этапов:

- фотохимическая реакция, обеспечивающая фиксацию энергии радиации и ее трансформацию в химическую энергию;
- фотолиз воды и перенос водорода, связанный с образованием аденозинтрифосфата (АТФ) и никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ);
- биохимические реакции, обеспечивающие восстановление CO_2 и его включение в состав углеводов (рис. 31; Натр Л., 1984).

По данным Л. Натра (1984), на фиксирование одного моля диоксида углерода требуется энергия в размере примерно 8 эйнштейнов. Единица энергии эйнштейн равна $E \cdot N$, где N — число Авогадро ($6,03 \cdot 10^{23}$), определяющее количество молекул в одном моле. Энергия одного E определяется зависимостью:

$$E = h\nu,$$

где h — константа Планка ($6,56 \cdot 10^{34}$ Дж/с); ν — скорость света, м/с.

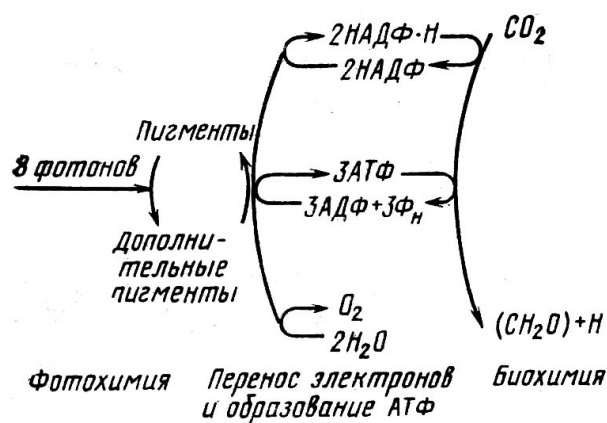


Рис. 31. Схематическое изображение трех этапов фотосинтеза

Как известно, фотосинтез высших растений проходит по двум различным путям. В случае C_3 -растений диоксид углерода достигает реакционных центров в хлоропластах, пассивно диффундируя через устьица и воздушные полости мезофилла листа. Фосфоглицериновая кислота является первым относительно стабильным продуктом фиксации диоксида углерода в хлоропластах, которую катализирует фермент рибулезобифосфаткарбоксилаза. Затем внутри хлоропласта происходит регенерация акцептора углекислоты, рибулезо-1,5-бифосфата: этот процесс осуществляют ферменты фотосинтетического цикла восстановления углерода, или цикла Кальвина. Углерод выводится из хлоропластов преимущественно в форме диоксиацетатфосфата, большая часть которого превращается в сахарозу и используется в других тканях растения (Даффус К., Даффус Дж., 1987). В случае же C_4 -растений диоксид углерода концентрируется посредством его активного транспорта в хлоропласты клеток, довольно далеко отстоящих от воздушных полостей листа. Это дает растениям два преимущества. Во-первых, фотосинтез протекает в отсутствие кислорода, благодаря чему не происходит фотодыхания, из-за которого в значительной мере понижается эффективность C_3 -фотосинтеза, особенно при высоких температурах, когда растворимость кислорода в воде заметно возрастает. Во-вторых, устьица C_4 -растений оказывают большое сопротивление движению воздуха, что снижает потерю воды растением. Однако, как все активные биохимические процессы, транспорт диоксида углерода сопряжен с определенными затратами энергии (Энос А.Р., Бейли С.Э.Р., 1997). У C_4 -растений реакция первичного карбоксилирования катализируется фосфоенолпируваткарбоксилазой, так что первичным продуктом фиксации у них является оксалоацетат, а не фосфоглицериновая кислота, как у C_3 -растений (рис. 32). Интенсивность фотосинтеза, выраженную скоростью поглощения диоксида углерода единицей площади листовой поверхности в единицу времени, определяют прямым измерением при одновременном выявлении и концентрации CO_2 в воздухе (Квет И., Черны В., 1984).

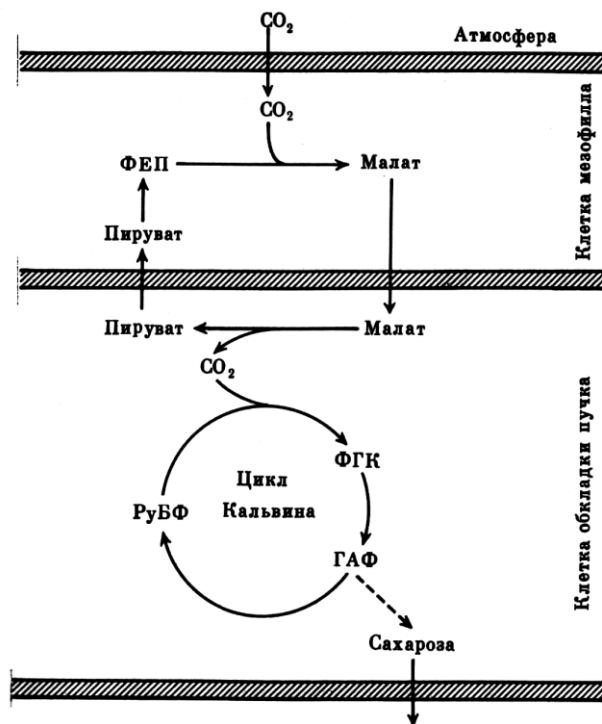


Рис. 32. Схема фиксации диоксида углерода в листьях C_4 -растений

ГАФ – глицеральдегид-3-фосфат; *РyБФ* – рибулезо-1,5-бисфосфат;
ФГК – фосфоглицериновая кислота; *ФЕП* – фосфоенолпируват

Оксалоацетат образуется в наружных, мезофильных клетках их листьев. Эти листья C_4 -растений отличаются от листьев C_3 -растений тем, что их клетки дифференцированы на внутренний слой крупных толстостенных цилиндрических клеток обкладки сосудистых пучков и внешний слой клеток мезофилла. Далее оксалоацетат восстанавливается в клетках мезофилла до малата. Затем в клетках обкладки малат превращается в пируват и диоксид углерода под действием НАДФ-малик-фермента, после чего пируват переносится в мезофилл, где под действием пируватортофосфат-киназы регенерируется акцептор – фосфоенолпируват. В хлоропластах обкладки высвобожденный диоксид углерода превращается в углеводы в цикле Кальвина (Даффус К., Даффус Дж, 1987).

Первичными продуктами C_3 -фотосинтеза служат фосфорилированные моносахара, которые, в свою очередь, являются предшественниками многочисленных молекул, возникающих в ходе биосинтетических процессов в хлоропласте; к их числу относятся полисахариды, липиды и белки. Из-за ограниченной проницаемости внутренней мембраны лишь немногие продукты фотосинтеза могут покинуть хлоропласт. Углерод в основном экспортируется из хлоропласта в форме диоксиацетонфосфата при участии специфичного переносчика фосфата. В полностью развернутых листьях, экспортирующих углерод в остальные органы растения, это соединение в основном предназначено для синтеза сахарозы, которая служит транспортной формой углеводов у высших растений (рис. 33; Даффус К., Даффус Дж., 1987).

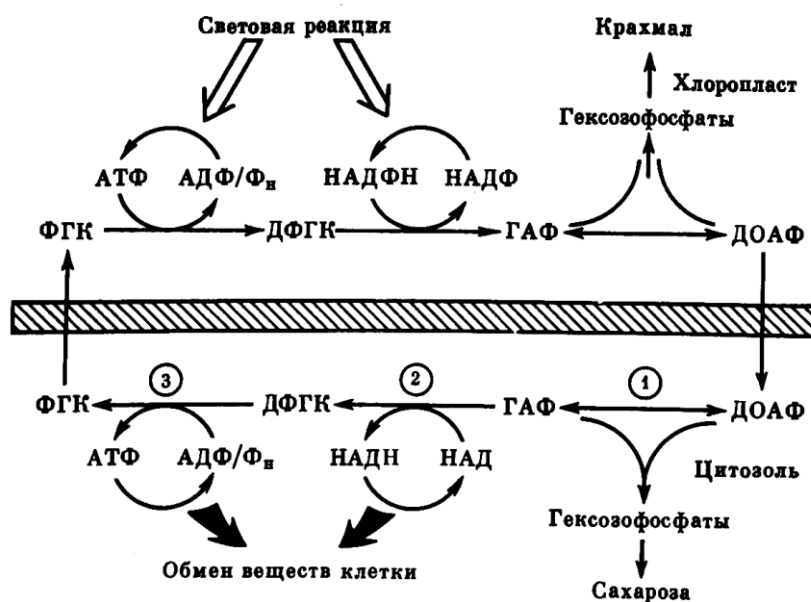


Рис. 33. Схема челночного переноса восстановительных эквивалентов и АТФ из хлоропластов при фотосинтезе

1 – триозофосфатизомераза; 2 – глицеральдегидфосфатдегидрогеназа; 3 – фосфоглицераткиназа; ГАФ – глицеральдегид-3-фосфат; ДОАФ – диоксиацетонфосфат; ДФГК – 1,3-дифосфоглицерат; ФГК – 3-фосфоглицерат

По мнению К. Даффус и Дж. Даффус (1987), диоксиацетонфосфат служит и основным субстратом для дыхательного обмена веществ в формирующихся семенах. Сахароза является также предшественником нуклеотидсахаров, необходимых для синтеза многих полисахаридов растений, включая целлюлозу и крахмал, а также многочисленных гликопротеидов, гликолипидов и других гликозидов. Кроме того, продукты превращений сахарозы могут включаться в многочисленные компоненты растительных клеток, среди которых можно назвать липиды, нуклеиновые кислоты и такие молекулы, как алкалоиды, витамины, стероиды и фитогормоны.

Растения получают энергию и восстановительную силу не только за счет световых реакций фотосинтеза, но и при распаде тех продуктов, которые образовались в результате фотосинтетической фиксации углекислоты. Такой распад, или дыхание, происходит и на свету, однако ночью этот процесс обеспечивает большую часть энергии, необходимой для поддержания процессов жизнедеятельности. Дыхание призвано также снабжать энергией процессы роста и поддержание жизнедеятельности в нефотосинтезирующих тканях, например, в формирующихся и прорастающих семенах, в корнях и клубнях. Само дыхание – это цепь катализируемых ферментами реакций, которые легко разделить на последовательные стадии (рис. 34; Даффус К., Даффус Дж., 1987). Эти реакции включают распад полимеров, таких как полисахариды или белки, на составляющие их элементы; в случае крахмала – это обычно фосфорилированные производные

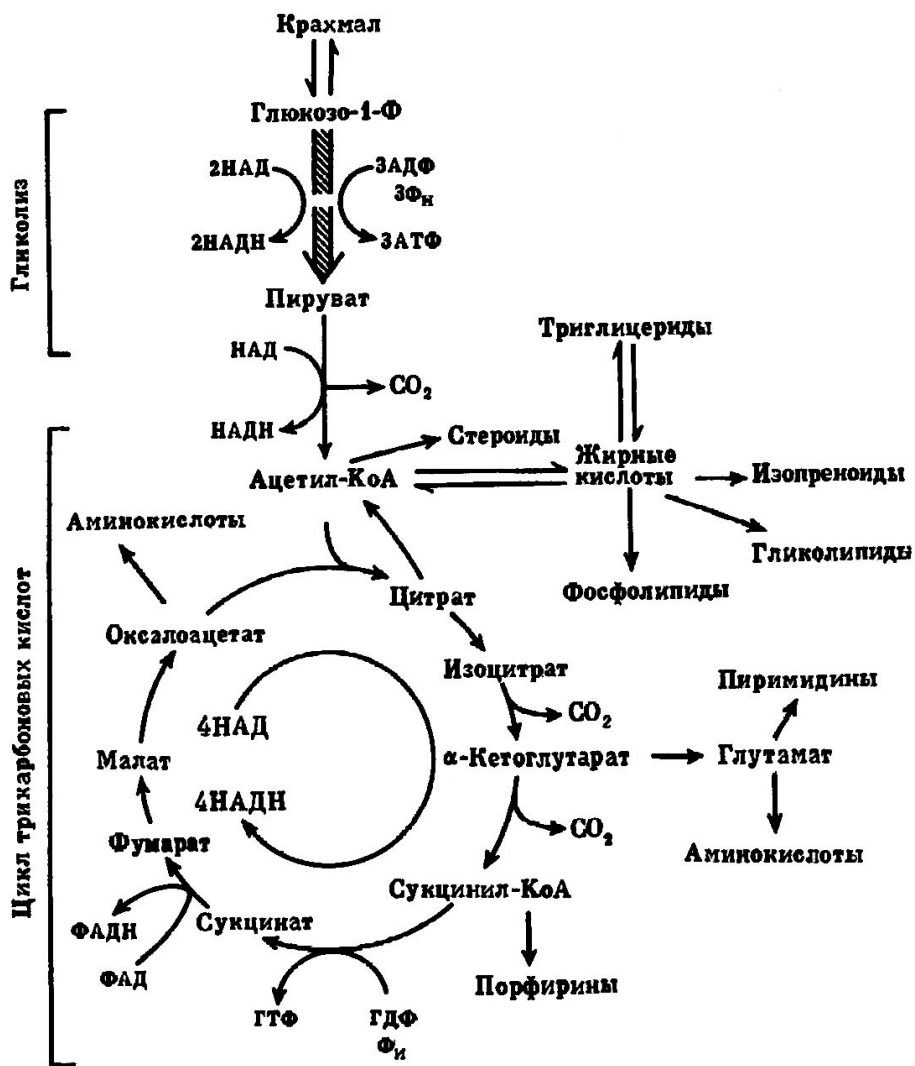


Рис. 34. Роль гликолиза и цикла трикарбоновых кислот в дыхательном распаде крахмала

ГДФ – гуанозиндифосфат; ГГФ – гуанозинтрифосфат;
ФАД – флавинадениннуклеотид.

глюкозы. Дальнейший распад осуществляется, как правило, в серии реакций, получивших название гликолиза и завершающихся образованием пирувата. Эта молекула превращается в ацетилкофермент А (ацетил-КоА), который вступает в цикл трикарбоновых кислот (цикл Кребса), где может полностью окисляться до диоксида углерода и воды. Гликолиз и цикл трикарбоновых кислот разделены в пространстве: ферменты первого локализованы в цитозоле, а ферменты второго сосредоточены в митохондриях. Завершение этого процесса сопровождается регенерацией коферментов, которые были использованы в ходе некоторых реакций. Часть глюкозо-6-фосфата, образованного на первой стадии процесса, может

окисляться по альтернативному пути (пентозофосфатный путь), который в конечном счете приводит к образованию диоксида углерода и глицеральдегид-3-фосфата. Продукты распада из других источников также попадают в магистральный путь дыхания и подвергаются окислению.

Первичными продуктами дыхательного метаболизма являются восстановленные пиридиннуклеотиды, возникающие, главным образом, в цикле трикарбоновых кислот, и частично окисленные продукты распада. Электроны от восстановленных пиридиннуклеотидов затем спускаются по ступеням молекул-переносчиков электронов, которые называются цитохромами, и в ходе этого переноса электронов высвобождается энергия, достаточная для образования трех молекул АТФ на одну окисленную молекулу НАДН или двух молекул АТФ на одну окисленную молекулу НАДФ. Затем протоны соединяются с кислородом, образуя воду. Сопреженные реакции транспорта электронов и синтеза АТФ называют окислительным фосфорилированием, они локализованы в митохондриях.

Частично окисленные продукты цикла трикарбоновых кислот могут служить субстратами для биосинтетических реакций. Так, например, ацетил-КоА служит предшественником для многих растительных компонентов, включая стероиды, изопреноиды и триглицериды. α -кетоглутарат и оксалоацетат, которые могут превращаться в аминокислоты; сукцинил-КоА – субстрат для образования порфиринов и, следовательно, синтеза цитохромов и хлорофилла. В некоторых случаях промежуточные продукты цикла трикарбоновых кислот могут снова давать начало глюкозе. Такой процесс называется глюконеогенезом (Даффус К., Даффус Дж., 1987).

Углекислый газ не является основным компонентом атмосферы и воды океанов. Концентрацию его в атмосфере составляет всего лишь 0,032 % или 0,57 мг/л. По данным В.В. Полевого (1989), в слое воздуха высотой 100 м над гектаром пашни содержится 550 кг CO_2 . Из этого количества за сутки растения поглощают 120 кг CO_2 . А.А. Ничипоровичем (1979) установлено, что в 1 м³ воздуха содержится в среднем 0,5 г CO_2 и для получения 1 г сахара растение должно усвоить 1,5 г углекислого газа, т. е. переработать 3 м³ воздуха. Согласно расчетам С.И. Лебедева (1988), общее количество углекислого газа, ассимилируемого зеленой растительностью Земного шара, ежегодно достигает $0,4 \cdot 10^{11}$ т, из которых половина приходится на растения суши, а остальное – на растения морей и океанов. Таким образом, количество ассимилированного углекислого газа достигает 10 % его запаса в атмосфере. Общая продукция органического вещества, синтезируемого растительностью на нашей планете, в пересчете на глюкозу составляет около 450 млрд. т в год. Она является материальной базой жизни на Земле. Зависимость фотосинтеза от CO_2 выражается логарифмической кривой (рис. 35). При концентрации 0,032 % интенсивность фотосинтеза составляет лишь 50 % от максимальной, которая достигается при 0,3 % CO_2 .

У растений с C_4 -типом фотосинтеза насыщение углекислотой происходит при более низких ее концентрациях, чем у растений C_3 -типом. Это связано с тем, что растения, у которых фотосинтез идет по C_4 -пути, обладают более высокой способностью к связыванию CO_2 благодаря высокой активности фермента фосфоенолпируваткарбоксилазы (Якушкина Н.И., 1980).

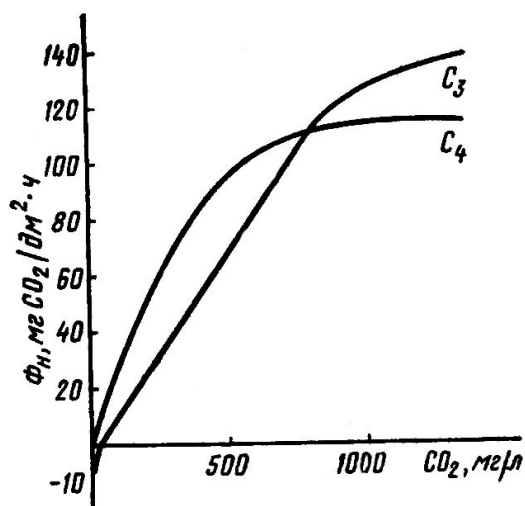
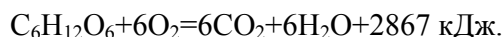


Рис. 35. Зависимость скорости фотосинтеза от концентрации CO_2 в воздухе

Изучение С.И. Лебедевым (1988) влияния подкормки углекислым газом на культурные растения выявило сложную зависимость между концентрацией CO_2 в атмосфере и продуктивностью растений. Кроме субстратной функции, CO_2 как компонент питания растений проявляет еще несубстратную функцию в фотосинтетическом метаболизме. Так, при исключении CO_2 из окружающей среды наблюдается ингибирование фотоллиза, т. е. реакции Хилла, угнетение фотофосфорилирования и восстановления НАДФ (нециклическое фотофосфорилирование). Таким образом, в процессе фотосинтеза углекислый газ действует в двух направлениях: на интенсивность реакций карбоксилирования (как субстрат для этих реакций) и на дисмутацию энергии. Кроме того, от CO_2 зависит не только общее накопление растительной массы, но и ее химический состав. При достаточном количестве CO_2 в атмосфере в растении образуется больше сахаров, крахмала и меньше аминокислот и белков, а при недостатке его накапливается больше аминокислот и белков и меньше сахаров и крахмала. Установлено, что для образования единицы массы урожая растения должны усвоить не менее двух единиц углекислого газа. Соотношение между количеством усвоенного в процессе фотосинтеза углекислого газа и накопленного сухого органического вещества называется коэффициентом эффективности фотосинтеза (Лебедев С.И., 1988).

Для ростовых и синтетических процессов, поглощения элементов минерального питания, передвижения ассимилятов требуется источник энергии. Таковым является дыхание — окислительный, с участием кислорода распад органических веществ, сопровождаемый образованием химически активных метаболитов и освобождением энергии, которые используются клетками для процессов жизнедеятельности. Суммарное уравнение химических превращений при дыхании:



Из уравнения видно, что при полном окислении 1 моля глюкозы, т. е. 180 г, поглощается 6 молей кислорода, выделяется эквивалентное количество

углекислого газа и воды и освобождается 2867 кДж энергии. Этот процесс сопровождается уменьшением массы растительных организмов вследствие расхода гексоз, изменением состава окружающей атмосферы в результате поглощения кислорода, выделения углекислого газа, воды и энергии.

Суммарное выделение диоксида углерода при дыхании корней составляет 14-21 % массы сухого вещества растения или 300 % сухой массы корневой системы (Петербургский А.В., 1981). Растворяясь в пленке воды, окружающей корневой волосок, CO_2 образует H_2CO_3 , которая в свою очередь, действует на твердую фазу почвы как растворитель. Часть угольной кислоты диссоциирует на ионы H^+ и HCO_3^- , которые, будучи адсорбированными коллоидной поверхностью корневых волосков, и составляют их обменный фонд. В обмен на эти ионы растение способно получить соответствующее количество других ионов извне. Так, А.В. Петербургский (1981) в виде схемы выразил усвоение растением калия из поглощающего комплекса почвы с участием выделяемых корнями H^+ и HCO_3^- ионов (рис. 36).

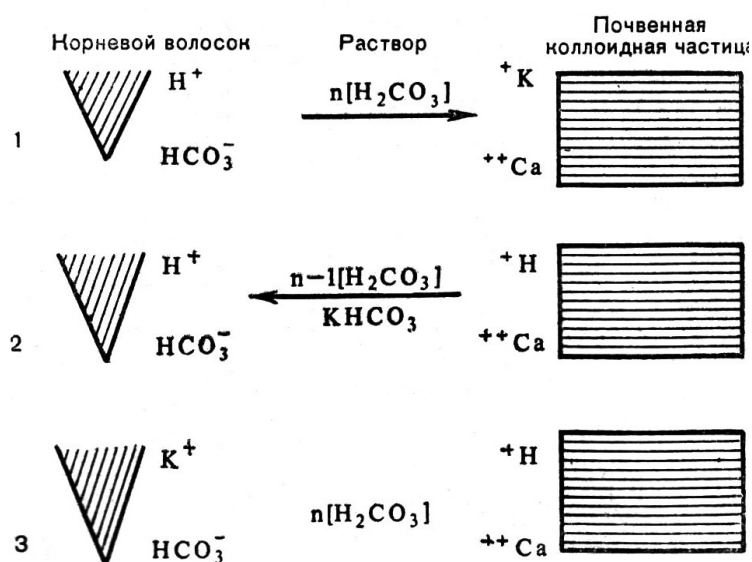


Рис. 36. Усвоение растением калия из поглощающего комплекса почвы с участием выделяемых корнями H^+ - и HCO_3^- -ионов

1, 2 – выделение калия из почвы в раствор в обмен на ион водорода; 3 – поглощение калия корнями в обмен на ион водорода (для наглядности процесс разделен на три фазы, в действительности же он происходит одновременно)

Наличие участков с положительными и отрицательными зарядами на поверхности корневых волосков объясняется мозаичностью вещества протоплазмы и амфолитоидной природой ее важнейшей составной части – белковых веществ, которые благодаря этому могут обменно поглощать и катионы, и анионы.

4.1.1.4.4. Углерод в организме человека и животных

Углерод является структурной основой организма человека и животных. Он непосредственно входит в состав молекул белков и нуклеиновых кислот. Значительная часть необходимой организму энергии образуется в клетках именно за счет окисления углерода (Чернов Н.Н., 1977).

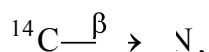
В человеческом организме в среднем содержится 23 % углерода. В молекулах ДНК и РНК его количество составляет около 37 %, а в молекулах белков – достигает 52 %. Концентрация углерода в мышечной ткани равна 67 %, в костной ткани – 36 %. Ежесуточное поступление стабильного углерода с пищевым рационом для условного человека составляет 0,3 кг, а в теле человека его содержится 15 кг (Эмсли Дж., 1993).

Помимо стабильных изотопов углерода в организме человека и животных присутствует радиоактивный ^{14}C . По данным Н.Н. Чернова (1977), в организме человека его содержится около 0,1 мкюри.

Основной источник поступления углерода в организм людей – продукты питания растительного и животного происхождения. С питьевой водой углерод поступает в основном в форме карбонатов и бикарбонатов. Аэрогенный путь поступления естественного углерода в организм человека не имеет большой значимости, т. к. за 1 сут. человек пропускает через легкие около $2 \cdot 10^4$ л воздуха, где содержится всего лишь 6,9 л диоксида углерода, т. е. 3,7 г углерода. Это составляет 1,3 % от количества углерода, поступающего с пищей. Кроме того углерод, поступающий аэрогенным путем в виде CO_2 , в организме не превышает 0,2 %. Диоксид, поступающий через органы дыхания, практически не ассимилируется в органах и тканях человека и животных вследствие того, что в крови он образует нестойкие бикарбонаты, которые быстро выводятся из организма (Москалев Ю.И., 1985).

Выводится углерод из организма в основном через легкие в форме CO_2 . По данным В.А. Осипова (1984), при введении ^{14}C -стеариновой кислоты крысам в течение первых 4-х ч с выдыхаемым воздухом выделяется 6 %, за первые сутки – 28 % введенного количества ^{14}C . С калом за 4 сут. выводится 4 %, с мочой – 7 % введенного.

Радиоактивный изотоп углерода ^{14}C оказывает невысокое токсическое действие на организм человека и животных. Повреждающее действие ^{14}C , вошедшего в состав молекул белков и особенно ДНК и РНК живого организма, определяется, во-первых, радиационным воздействием β -частиц и ядер отдачи азота, возникающих в результате распада ^{14}C по схеме:



во-вторых, изменением химического состава молекулы за счет превращения атома углерода в атом азота (трансмутационный эффект). Радиационное воздействие ^{14}C определяется поглощенной дозой, создаваемой радионуклидом при накоплении в том или ином органе. Значительная часть трансмутационных повреждений ДНК при распаде ^{14}C приводит преимущественно к генным мутациям второго и третьего порядков, связанных с изменением химической структуры кодонов (Осипов В.А., 1990).

Органические соединения ^{14}C , участвующие в процессах обмена, выделяются в основном в виде $^{14}\text{CO}_2$ через органы дыхания. По данным Ю.И. Москалева, (1985) за первый час после перорального введения ^{14}C -глюкозы, ^{14}C -глицина, ^{14}C -пальмитиновой кислоты, ^{14}C -янтарной кислоты, ^{14}C - этилового спирта, ^{14}C -метилового спирта через легкие выделялось 27, 21, 1, 30, 49 и 41 % ^{14}C соответственно. За 1 сут. после введения первых четырех соединений выводилось 77, 61, 9 и 67 % ^{14}C соответственно. С калом и мочой за 2 сут. экскретировалось около 10 % введенного ^{14}C .

4.1.2. Зольные макроэлементы

4.1.2.1. Калий

С ростом урожайности сельскохозяйственных растений все более отчетливо проявляется роль калийных удобрений. Даже на черноземах, наиболее богатых резервами калия, калийные удобрения по эффективности часто выходят с третьего места на второе, а иногда и на первое место.

О.Г. Ониани, 1981

4.1.2.1.1. Химия и история открытия калия

Калий – химический элемент I группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 19 и атомной массой 39,098; серебристо-белый, очень легкий, мягкий и легкоплавкий щелочной металл. В природе встречаются два стабильных изотопа: ^{39}K , ^{41}K и один слаборадиоактивный ^{40}K с периодом полураспада $1,32 \cdot 10^9$ лет, относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 93,08, 6,91 и 0,01 %. Синтезированы также искусственные изотопы ^{42}K и ^{43}K с периодом полураспада соответственно 12,36 ч и 22,30 ч. Изотоп ^{42}K применяют как радиоактивный индикатор в химических, биологических и медицинских исследованиях (Погодин С.А., 1973).

Электронная структура атома калия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$; атомный радиус 227, ионный: K^+ – 133, ковалентный – 203, вандерваальсов – 231 пм; электроотрицательность: по Полингу 0,82, по Оллреду 0,91; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,20, по Клементи 3,50, по Фрезе-Фишеру 4,58 (Эмсли Дж., 1993).

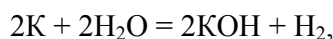
Соединения калия известны человечеству очень давно. Уже в книгах Ветхого Завета упоминалось вещество *netes*, которое служило в качестве моющего средства. То же вещество, которое было известно еще в древнем Египте, встречается и у греческих писателей Аристотеля и Диоскорида под названием *vitrov*, а у древнеримского естествоиспытателя Плиния – *nitrum*. Все эти обозначения, по мнению Г. Реми (1972), следует отнести к соде и отчасти к поташу, который тогда еще не могли отличать от соды. Из названия *nitrum* у арабских алхимиков постепенно возникло слово *patron*. Кроме того, в рукописях средневекового исследователя Дж. Гебера в том же значении встречается название *alkali* наряду с употребляемым там впервые названием «сода». Однако у алхимиков более употребительными были названия, указывающие на происхождение соответствующего вещества. Например, поташ, полученный из винного камня, называли *sal tartari*, а полученный из золы растений –

sal vegetabile. Примерно с 1600 г. для обозначения углекислой щелочи употребляли название sal lixiviosum, из которого позже возникло немецкое слово «Laugensalz» – щелочная соль. Различие «натра», т. е. основания, образующего поваренную соль, и «кали», который тогда обычно получали в виде карбоната из золы растений, было впервые выявлено в 1683 г. Голландский ученый И. Бон отметил, что при использовании соды и поташа в одном и том же процессе формы кристаллов, выпадающих в осадок, различались в зависимости от того, какое соединение было исходным продуктом. В 1702 г. химик Г. Шталь обратил внимание на различие кристаллов некоторых соединений калия и натрия. Это явилось важным шагом в установлении различия между содой и поташом. В 1736 г. французский химик Дюамель де Монсо доказал, что сода всегда присутствует в поваренной соли, глауберовой соли и в буре. Поскольку кислотная составляющая воды была известна, то вопрос об основной составляющей представлял значительный интерес. Сода образует с серной кислотой глауберову соль, с селитряной (азотной. – Авт.) кислотой – кубическую селитру (нитрат натрия. – Авт.) и с соляной кислотой – разновидность морской соли, считал Д. де Монсо: разве это не дает права предположить, что она является основой морской соли? (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980). В 1758 г. А.С. Маргграф установил индивидуальность обоих элементов по окрашиванию пламени. В 1797 г. М. Клапрот впервые показал, что калий вопреки употреблявшемуся тогда названию *alcali vegetabile* встречается также и в минералах. Получить свободный калий впервые удалось англичанину Хемфри Дэви. В лекции, прочитанной в Лондоне 20 ноября 1807 г., он сообщил, что при электролизе едкого кали он получил «маленькие шарики с сильным металлическим блеском... Некоторые из них сейчас же после своего образования сторали со взрывом». Это и был калий (Иванов П.П., 1977).

Слово «калий» арабского происхождения. По-арабски «алькали» – зола растений. В России ранее пользовались названием «потасий» от латинского *potassium*. В русскую химическую номенклатуру название «калий» введено в 1831 г. Г.И. Гессом.

В соответствии с конфигурацией внешней электронной оболочки атома калия $4s^1$, его валентность в соединениях постоянно равна 1. Единственный валентный электрон атома калия более удален от его ядра, чем валентные электроны лития и натрия, поэтому химическая активность калия выше, чем этих двух металлов. На воздухе, особенно влажном, калий быстро окисляется, вследствие чего его хранят в бензине, керосине или минеральном масле. При комнатной температуре калий реагирует с галогенами; при слабом нагревании соединяется с серой, при более сильном – с селеном и теллуром. При нагревании выше 200°C в атмосфере водорода калий образует гидрид KH , самовоспламеняющийся на воздухе. Азот и калий не взаимодействуют даже при нагревании под давлением, но под влиянием электрического разряда эти элементы образуют азид калия KN_3 и нитрид калия K_3N . При нагревании калия с графитом получают карбиды KC_8 и KC_{16} . В сухом воздухе калий образует желтовато-белую окись K_2O и оранжевую перекись KO_2 . Известны также перекиси K_2O_2 и K_2O_3 , получаемые действием кислорода на раствор калия в жидком аммиаке.

Калий весьма энергично, иногда со взрывом реагирует с водой, выделяя водород:



а также с водными растворами кислот, образуя соли. В аммиаке калий медленно растворяется; полученный синий раствор – сильный восстановитель. При нагревании калий отнимает кислород от окислов и солей кислородсодержащих кислот с образованием K_2O и свободных металлов или их окислов. Этот элемент со спиртами дает алкоголяты, ускоряет полимеризацию олефинов и диолефинов, с галогеналкилами и галогенариллами образует калийалкилы и калийарилы. Присутствие калия легко определить по фиолетовому окрашиванию пламени (Погодин С.А., 1973).

4.1.2.1.2. Распространение калия в природе

Калий – типичный элемент земной коры и биосферы (рис 37; Перельман А.И., 1972). Его кларк в земной коре равен 2,50 %.

В магматических процессах калий накапливается в кислых магмах, из которых кристаллизуются граниты и другие породы. Калий входит в состав полевых шпатов и слюд. В основных и ультраосновных породах, богатых железом и магнием, его мало. Число минералов калия равно 109, причем около 75 % из них – гипергенные. Способность к минералообразованию, следовательно, небольшая ($m=42$). Катион калия энергично поглощается отрицательно заряженными коллоидами и прочно удерживается в адсорбированном состоянии. Поглощенный калий в глинах со временем переходит в «необменное состояние», занимая определенное место в структуре глинистых минералов, главным образом гидрослюд. Их общая формула: $[K,(H_3O)]Al_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$ (Перельман А.И., 1972).

Часть алюминия в октаэдрических позициях может замещаться магнием и железом. Калий в этих минералах, по мнению А.И. Перельмана (1972), частично вытесняется гидроксонием (H_3O^+), причем в зависимости от степени этого вытеснения различают гидробиотиты, иллиты и другие гидрослюды. В дисперсном состоянии эти минералы имеют бурю окраску, чем В.В. Добровольский (1966) объясняет бурый цвет четвертичных отложений. Согласно исследованиям А.И. Перельмана (1972), гидрослюды в зоне гипергенеза образуются в результате выветривания полевых шпатов, мусковита и гипергенного синтеза. Образование гидрослюд особенно характерно для щелочной среды, хотя оно может протекать как в нейтральных, так и слабокислых условиях.

На земной поверхности калий, в отличие от натрия, мигрирует слабо. При выветривании горных пород калий частично переходит в воды, но оттуда его быстро захватывают организмы и поглощают глины, поэтому воды рек им бедны. «Калий, – пишет А.Н. Семихатов (1954), – в подземных и поверхностных водах, несмотря на хорошую растворимость его солей, распространен гораздо меньше, чем натрий. Объясняется это тем, что калий участвует в образовании вторичных минералов, нерастворимых в воде. Кроме того, калий потребляется растительностью. В подземные воды калий поступает: 1) при выветривании калийсодержащих минералов, входящих в состав изверженных пород, и 2) так же, как и натрий, из залежей калийных солей».

В океане калий поглощается организмами и донными илами. Например, этот элемент входит в состав глауконита. Поэтому океанические воды содержат лишь 0,038 % калия. В прошлые геологические эпохи, особенно в пермском периоде (около 200 млн. лет назад), на поздних стадиях испарения морской воды в лагунах, после осаждения NaCl, кристаллизовались соли калия и магния (карналлит $KCl \cdot MgCl \cdot 6H_2O$).

Радиоактивный изотоп ^{40}K – важный источник глубинного тепла, особенно в прошлые эпохи, когда этого изотопа было больше. При распаде ^{40}K образуются ^{40}Ca и аргон ^{40}Ar , уходящий в атмосферу. Некоторые минералы калия не теряют аргона, и по его содержанию можно определить абсолютный возраст горных пород (Погодин С.А., 1973).

Интересна судьба калия, попадающего в почву из горных пород. А.Е. Ферман (1959) установил, что из 1000 K^+ -ионов только два доходят до морских бассейнов, а 998 поглощаются почвенным покровом. Но в то же время, как показал К.К. Гедройц (1955), K^+ -ионы удерживаются почвой столь слабо, что могут легко поглощаться растительными клетками.

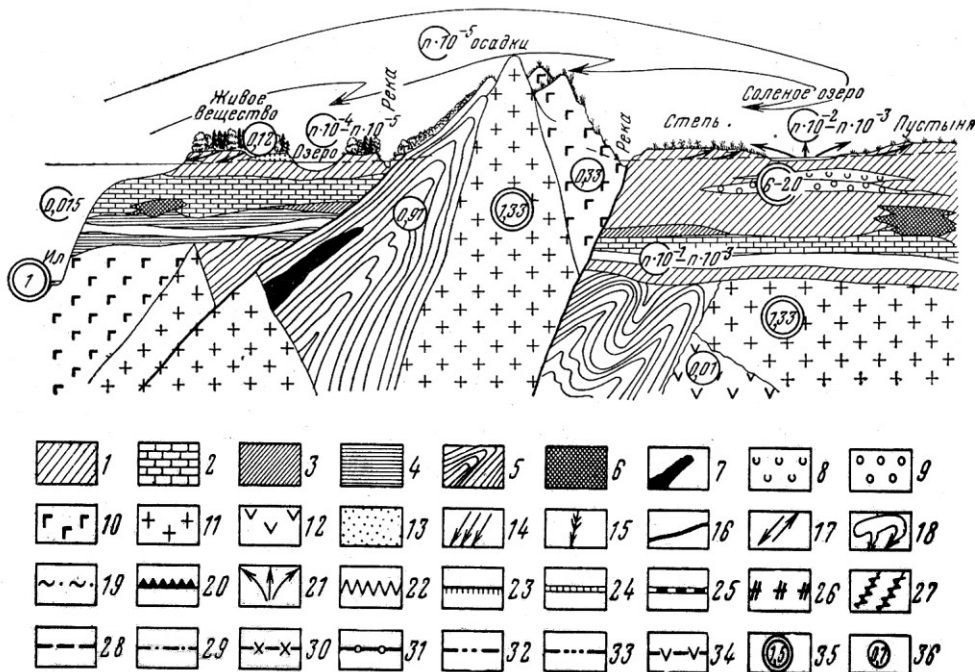


Рис. 37. Геохимия калия в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислое выщелачивание; 15 – сернокислое выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. Кларки концентрации: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

В почве калия содержится 1-3 %, что в 10-15 раз больше, чем азота и фосфора (Простаков П.Е., Носов П.В., 1964). Общее его содержание в почве зависит от ее минералогического состава, от того, в какой степени в ней представлены калийсодержащие минералы группы полевых шпатов и слюд с количеством K_2O , достигающим 10-12 %, и продукты их выветривания – так называемые вторичные минералы – иллиты, вермикулиты, смектиты, каолинит, а также смешаннослойные образования типа смектит-иллит, смектит-вермикулит, хлорит-смектит и другие с содержанием 1-6 % K_2O . По мере выветривания в процессе образования почвы, как видно из рисунка 38 (Прокошев В.В., Дерюгин И.П., 2000), происходит измельчение частиц, потеря (выщелачивание) калия и повышение емкости катионного обмена – важнейшего свойства почвы, определяющего ее водно-воздушный режим и динамику всех почвенных процессов.

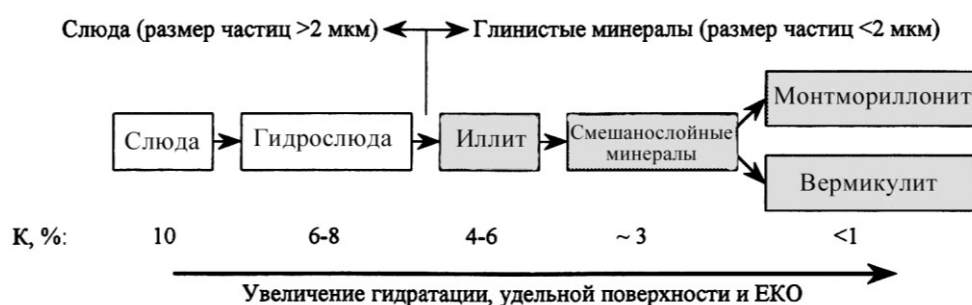


Рис. 38. Схема трансформационных изменений трехслойных минералов в процессе выветривания

Калий главным образом находится в минеральной части почвы, в органической – его очень мало. Он содержится в кристаллических решетках первичных и вторичных минералов, коллоидных частицах, растительных остатках, в плазме микроорганизмов, грибах и почвенном растворе в виде минеральных солей (Ягодин Б.А., Смирнов П.М., Петербургский А.В. и др., 1989). По данным А.В. Петербургского (1981), наибольшим содержанием калия отличаются тяжелые по механическому составу почвы, в легких почвах его значительно меньше. По мере увеличения дисперсности частиц почвы содержание калия в ней возрастает (Панников В.Д., Минеев В.Г., 1987).

В дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почвах валовое содержание калия составляет 0,5-1,5 %, суглинистых – 1-3 %, каштановых и бурых – 1-2 %. Меньше всего калия в торфяных почвах – 0,03-0,15 % (Артюшин А.М., Державин Л.М., 1984; Кауричев И.С., Стратанович М.В., Мершин А.П. и др., 1975). Богаты калием почвы Кубани. По данным П.Е. Простакова и П.В. Носова (1964), в верхних горизонтах предкавказских черноземов количество валового калия достигает 2,5-3 %, а в нижних 1-1,2 %. По профилю почвы калий распределен довольно равномерно, незначительное уменьшение его количества начинается лишь с глубины 180 см. В слитом черноземе верхний слой слегка обеднен им (1,4 %), лишь в горизонте 60-65 см количество калия достигает такого же уровня, как у карбонатных и выщелоченных черноземов, то есть 2 % (Симакин А.И.,

1988). Почвы зоны рисосеяния Кубани, по данным Е.П. Алешина, С.А. Рябцовой и А.А. Эксузяна (1982), различаются по содержанию валового калия. Меньше всего его в аллювиальных-луговых почвах – 1,4 %, наибольшее содержание калия отмечено в перегнойно-глеевых – 2,3 %. Калий в почвах рисовых полей входит в состав различных минеральных соединений, органических остатков растительного и животного происхождения, а также гумуса.

Как свидетельствуют исследования О.Г. Ониани (1981), валовое содержание калия в почве является лишь одним из показателей, характеризующих ее потенциальное плодородие. На сегодняшний день ученые еще не пришли к единому мнению по классификации форм калия в почве. Одни исследователи характеризуют соединения калия по отношению к различным растворителям, другие – по степени связи, третьи – по способности к усвоению растениями. Так, Д.Н. Прянишников (1965), беря за основу растворимость соединений калия, выделил три его фракции: водорастворимый, обменный и в составе минералов почвы. А.Л. Маслова (1938) в зависимости от активности разделила калий на: высокоактивный – калий почвенного раствора и обменный; активный – калий коллоидной фракции почвы, выделенной при обработке ее нейтральной солью; малоактивный – калий коллоидной фракции, выделенной при дополнительной обработке остатка почвы разведенными щелочами и кислотами; «мертвый запас» – калий крупных частиц. А.Т. Кирсанов (1933) по доступности растениям подразделил калий на следующие группы: доступный, водорастворимый и обменный; мобилизованный – взятый растением за счет необменных его форм; неусвояемый. И.Г. Важенин (1954) по месту его локализации разделяет на калий: почвенного раствора, почвенно-поглощающего комплекса, минеральной части и органических остатков почвы. Согласно А.Е. Возбуцкой (1968), калий в почве находится: а) в виде простых солей (нитратов, карбонатов, сульфатов) – калий почвенного раствора; б) калий, поглощенный коллоидными частицами, – обменный и необменный; в) в кристаллической решетке первичных и вторичных минералов – калий минералов; г) калий органических остатков. Ф. Дюшофур (1970) выделяет три формы калия в почве: а) сложная форма: калий образует жесткую сетку между пакетами некоторых минералов (мусковит, биотит). Среди глин только иллит, наиболее близкий к слюдам, содержит 4-5 % K_2O в такой форме; б) фиксированная форма, особенно важна в почвах, богатых иллитом. Обменный калий проявляет тенденцию занимать место ионов K^+ в кристаллических решетках минералов, подвергающихся выветриванию, мигрируя с внешних граней на внутренние. Сохраняя некоторую подвижность, он перестает быть обменным. Подобное явление известно как ретроградация. Если растирать глину в ступке, то с разрушением ее структуры фиксированный калий снова становится обменным; в) обменная форма подразумевает K^+ , абсорбированный на внешних гранях. Переход из одной формы в другую возможен при определенных условиях: с повышением рН и при подавляющем избытке ионов Ca^{2+} в растворе создаются предпосылки для ретроградации. Обратный процесс уменьшения количества обменного калия в результате биологического поглощения, так же как и процесс гидратации глин, вызывает некоторое высвобождение ионов K^+ и переход их в

обменное состояние. Иссущение же почвы приводит к ретроградации K^+ в результате сокращения межпакетных расстояний в почвенных минералах.

В.У. Пчелкин (1966) выделяет следующие формы калия: водорастворимый; обменный; труднообменный или резервный, а также фиксированный; необменный, в том числе фиксированный; калий нерастворимых алюмосиликатов и органической части почвы. В.В. Прокошев, И.П. Дерюгин (2000) и В.И. Кирюшин (2010) для характеристики плодородия почвы выделяют четыре состояния калия: 1) калий минерального скелета – основная часть калия почвы, обусловленная почвообразующими калийсодержащими первичными и вторичными минералами, в основном недоступная для растений; 2) калий необменный – часть калия почвы, находящаяся в структуре слюдоподобных минералов и органоминеральных смектитовых комплексов, участвующая в формировании равновесной системы, частично доступная для растений; 3) калий обменный – часть калия почвы, расположенная на поверхности органоминеральных коллоидов и на специфических позициях вторичных минералов, в основном способствующая достижению динамического равновесия за счет процессов сорбции и десорбции калия, взаимодействия с необменным калием, практически доступная для растений; 4) калий почвенного раствора – часть калия почвы, находящаяся в водорастворимой форме, в наибольшей степени подверженная внешнему воздействию, тесно связанная со всем калийным комплексом почвы и как зеркало отражающая его состояние, непосредственный источник питания растений. Эти формы калия в почве неразрывно связаны друг с другом и постоянно меняются для достижения равновесия, типичного для данной почвы (рис. 39; Krauss A., 1969).

Доля участия элементов этого комплекса в обеспечении растений калием в различных почвах, разумеется, не равнозначна как по количеству питательного вещества в доступном для растений состоянии, так и по степени устойчивости всей системы к внешнему воздействию: вынос растениями, миграция, погодные условия, мелиоративные факторы. Анализ вышерассмотренных классификаций показывает, что основным критерием обеспеченности растений калием служит содержание в почве его водорастворимой и обменной форм.

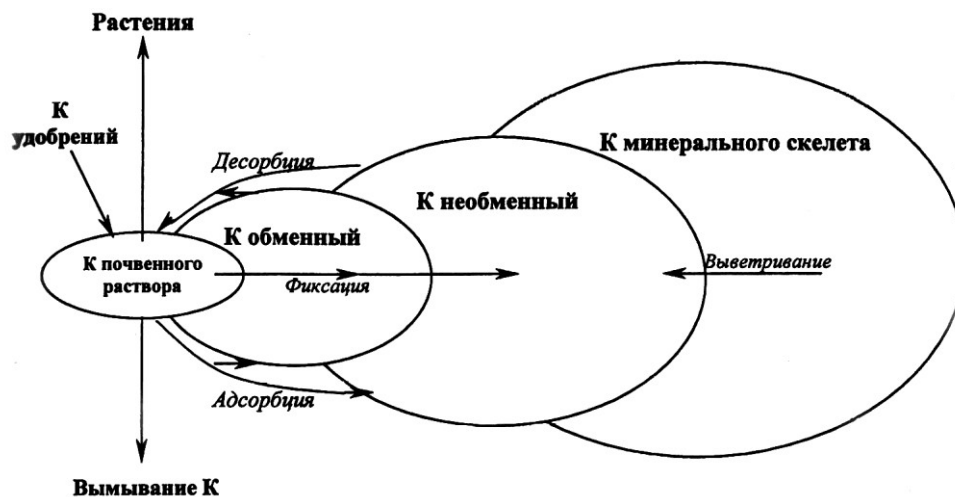


Рис. 39. Формы калия в почве и их трансформация

В почвах содержится примерно 10-25 % водорастворимой формы калийных соединений от обменного, 5-25% обменной от кислоторастворимой и 2-15 % кислоторастворимого калия от валового. Степень обеспеченности почв калием для питания растений выражают содержанием подвижной его формы. Подвижный калий в дерново-подзолистых и серых почвах Нечерноземной зоны России определяется по методу Кирсанова (0,2 н. солянокислая вытяжка) или Масловой (1,0 н. уксусно-аммонийная вытяжка); в карбонатных черноземах, каштановых, бурых почвах и черноземах – по Мачигину (1 % углеаммонийная вытяжка); в красноземах и желтоземах – по Ониани (0,1 н. сернокислая вытяжка); в некарбонатных черноземах – по Чирикову (0,5 н. уксуснокислая вытяжка) или по Масловой (Ягодин Б.А., Смирнов П.М., Петербургский А.В. и др., 1989).

Водорастворимый калий представлен в почвах солями угольной, азотной, фосфорной кислот и является наиболее усвояемой растениями формой, но, поскольку содержание его в почве незначительно, он не может характеризовать обеспеченность растений этим элементом минерального питания. Главенствующая роль в обеспечении растений принадлежит обменному калию. В.У. Пчелкин (1966) установил наличие корреляционной связи между содержанием обменного калия в почве и растениях. С увеличением в почве количества обменного калия возрастает продуктивность растений. Наличие этой зависимости подтверждено в опытах Н.Л. Зглинской и А.В. Ивашовой (1977) с рисом на почвах, содержащих 100, 200 и 300 мг/кг обменного калия. Если взять полученный ими урожай риса на почве с содержанием обменного калия 100 мг/кг за 100 %, то при 200 мг/кг урожай вырос на 23,6 %, а при 300 мг/кг – на 46,5 %, выше 300 мг/кг – на 65,2 %.

В разных почвах содержится неодинаковое количество обменного калия: бедны им лугово-тапырные почвы (Маткаримов У.Х., 1977), среднеобеспечены – дерново-подзолистые (Панников В.Д., Минеев В.Г., 1987), сравнительно богаты – сероземы, что в некоторых случаях является причиной слабой эффективности калийных удобрений, применяемых на фоне относительно малых доз азотно-фосфорных удобрений. Сероземы обладают высокой поглотительной способностью по отношению к калию, однако под влиянием орошения имеет место частичное вымывание наиболее подвижных форм в нижние горизонты почвы, в дренажные и грунтовые воды (Маткаримов У., 1964).

Все черноземы Кубани хорошо обеспечены калием: 77-79 % их относится к группе с повышенным и высоким содержанием этого элемента (Симакин А.И., 1988). По данным Н.Е. Редькина (1964), в пахотном слое карбонатных черноземов содержится 430 мг/кг обменного калия. Еще больше запасы этого элемента в выщелоченном черноземе, в пахотном слое которого до 450 мг/кг обменного калия (Симакин А.И., 1969). Среднее содержание обменного калия в почвах зоны рисосеяния Кубани следующее: лугово-черноземные – 180 мг/кг, луговые и аллювиально-луговые – 190-210, лугово-болотные и перегноино-глеевые – 230-240 мг/кг.

Содержание валового калия в почве обычно в сотни раз превосходит обменный, так что достаточно разрушения самой ничтожной части коллоидного комплекса почвы в прикорневой зоне, чтобы освободить заметное

количество этого элемента для растений, и все же усвояемый растениями калий составляет всего лишь 1-2 % от общего количества (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989; Якименко В.Н., 1993).

Обменный калий обеспечивает лишь часть потребности риса в этом элементе. В питании риса помимо подвижных форм участвуют труднорастворимый и нерастворимый калий алюмосиликатов и органической части почвы. В лугово-черноземной почве, содержащей 2,32 % валового калия, на долю силикатного, необменного инертного, необменного гидролизуемого, обменного и органических соединений приходится соответственно 71,36; 18,75; 8,72; 1,17 и 0,13 %. Если допустить, что из перечисленных выше форм рис может использовать хотя бы необменный гидролизуемый калий, то легко объясняется низкая эффективность калийных удобрений в рисоводстве.

По мнению А.В. Петербургского (1981), обеспеченность растений калием определяется не столько содержанием какой-либо отдельно взятой его формы, сколько соотношением между ними. Для определения необходимости внесения калия в почву Е.Г. Пивоварова (1993) предлагает использовать величину отрицательного баланса элемента в севообороте. Т.Н. Кулаковская (1990) рекомендует оценивать обеспеченность почв доступным калием по термодинамическому «калийному потенциалу», позволяющему судить о способности почвы отдавать в почвенный раствор калий независимо от его формы. «Калийный потенциал», выражаемый формулой $pK=1/2p(Ca+Mg)$, является универсальным и сравнительно постоянным для каждого типа почвы показателем. Согласно принятой градации, величина калийного потенциала, равная 2,5-2,9, свидетельствует о недостатке калия для нормального развития растений, 1,8-2,2 – об оптимальном количестве, менее 1,5 – указывает на избыток этого элемента.

Н.О. Авакян (1969) эффективность калийных удобрений связывает с насыщенностью почвенного-поглощающего комплекса обменным калием. Исследованиями К.М. Забавской и Н.К. Панковой (1975), проведенными на различных почвах, выявлено, что при насыщении от 1,8 до 3,0 % калийные удобрения могут быть не эффективными, при насыщении ниже 1,8 и выше 3,0 % наблюдается эффект.

Резюмируя изложенное выше, можно заключить, что в питании растений принимают участие практически все формы калия в почве, но определяющее значение все же имеет обменная его форма. Динамика содержания обменного калия в почве под рисом не подвержена резким колебаниям. После затопления рисового поля количество его в почве возрастает, достигая максимума в фазу полных всходов. Пополнение почвы обменным калием в этот период авторы объясняют его высвобождением из минералов монтмориллонитовой группы. Начиная с фазы кущения риса, содержание обменного калия в почве постепенно снижается. В это время интенсивность его поглощения растениями риса начинает преобладать над мобилизацией из труднодоступных форм. Справедливость данного предположения подтверждается дальнейшим, еще более значительным уменьшением количества обменного калия в почве в фазу выметывания растений. Смена окислительно-восстановительного режима почвы в конце вегетации риса (в результате сброса воды с поля) приводит к снижению

содержания в ней обменного калия. Как показали исследования Исаак Манасэ Даниэль (1988), динамика содержания обменного калия в пахотном и подпахотном горизонтах существенно не различается. Положительное влияние затопления на количество в почве обменного калия достаточно убедительно доказано Н.Н. Смирновой (1978). Она установила, что в фазу кущения риса в почве содержится 380-400 мг/кг обменного калия, а под люцерной – только 230-240 мг/кг. Это преимущество затопленных полей сохраняется до конца вегетации, и даже после уборки урожая риса количество подвижного калия в почве продолжает оставаться более высоким, чем в не испытывавших воздействия переувлажнения почвах. Лучшую обеспеченность затопляемых почв рисовых полей калием обусловлена существованием динамического равновесия между обменной и труднообменной формами этого элемента. Эффективность калийных удобрений на рисовых полях может долгое время не проявляться, т. к. количество обменных форм этого элемента в затопленной почве длительное время остается без изменения на высоком уровне. Однако, отсутствие значительного положительного эффекта от калийных удобрений не дает основания для отказа от них, так как они необходимы, прежде всего, для восполнения запасов необменного калия и сохранения валовых запасов этого элемента в почве под рисом. Согласно расчетам нашим расчетам, баланс калия в почвах рисовых полей Кубани отрицателен. За пять лет возделывания риса содержание обменных форм этого элемента в лугово-черноземной почве уменьшилось на 35-53 %, а валового калия на 22-37 %. Внесение минеральных и органических удобрений замедляет процесс обеднения почв этим элементом. Согласно исследованиям В.У. Пчелкина (1966), черноземы фиксируют в необменной форме до половины внесенного в почву калия. А.И. Симакин (1988), основываясь на этих данных, утверждает, что благодаря высокой способности черноземов Кубани удерживать этот элемент, он почти не вымывается осадками. Однако, как показали исследования И.В. Подлесного и В.Т. Рымаря (1989), среднегодовой вынос калия с рисовых оросительных систем Кубани дренажно-сбросными водами составляет 70 кг/га. Это примерно столько, сколько ежегодно вносится с удобрениями.

Целый ряд исследований свидетельствует о положительном влиянии калийных удобрений на динамику содержания обменного калия в почвах затопляемых рисовых полей. По данным Ф.Г. Ахундова (1966), при внесении калийных удобрений под рис, как отдельно, так и совместно с азотными и фосфорными, значительная часть калия переходит в обменную форму, в которой и остается до конца вегетации растений. По его данным, в фазе всходов риса в удобренной почве содержалось обменного калия почти 90 %, а в конце вегетации – 64 % от внесенного.

Изменение количества калия при применении минеральных удобрений зависит от типа почвы, вида и доз удобрений. На легких почвах при внесении возрастающих доз калия резко повышается содержание водорастворимого и обменного, на тяжелых – происходит небольшое увеличение количества всех его форм. Установлено, что повышению содержания обменного калия и степени подвижности этого элемента способствует не только применение калийных удобрений, но и внесение навоза, химических мелиорантов, причем

наблюдаемый эффект зависит от способа их заделки в почву (Тулин С.А., Ставрова Н.Г., Воробьев Г.Г. и др., 1994; Клебанович Н.В., 1993; Пивоварова Е.Г., 1993). Так, в опытах Т.Б. Логвиной (1990) внесение под рис навоза из расчета 30 т/га на фоне $N_{150}P_{120}K_{90}$ увеличивало содержание обменного калия в почве в фазах всходы, кушение, выметывание и созревание соответственно на 26,3; 19,8; 30,7 и 37,0 %, по сравнению с применением одних минеральных удобрений. Значительное повышение количества в почве этой формы калия при внесении навоза под рис отмечают В.А. Коновалов (1973), С.А. Ботче (1978) и А.Ч. Уджуху (1986). В то же время имеются работы, в которых говорится об отсутствии такого влияния органических удобрений на калийный режим почвы. По утверждению М.Н. Наримова (1990), внесение навоза в дозах 20-60 т/га не влияло на содержание подвижного калия в почве.

Микроудобрения повышают потребность риса в калии и тем самым могут приводить к снижению содержания его доступных форм в почве, не влияя на характер динамики. Это объясняется тем, что при внесении микроудобрений у растений риса усиливается обмен веществ и поглотительная способность корневой системы.

Геохимический цикл калия включает разнообразные процессы, происходящие в первую очередь в земной коре. При выветривании и кристаллохимических превращениях силикатов высвобождаются ионы калия, которые сразу же поглощаются растениями, дающими начало биологическому круговороту этого элемента. Он концентрируется в плодах и семенах, в интенсивно растущих тканях и органах. Биогенная миграция калия очень велика, поскольку в живых организмах он содержится в ионной форме и практически не образует соединений с органическими веществами. При отмирании организмов калий быстро переходит в окружающую среду и снова активно вовлекается живым веществом суши в круговорот. Упрощенная схема круговорота калия в природе показана на рисунке 40 (Руссель С., 1977).



Рис. 40. Круговорот калия в природе

а – микробиологическое разложение пожнивных остатков; б – выветривание минералов; в – питание растений и перевод микроорганизмами в недоступные формы; г – физико-химические преобразования; д – геологическое напластование остатков организмов.

В гранитном слое континентального блока земной коры средняя концентрация K_2O равна 2,89 %, а масса калия $198 \cdot 10^{15}$ т. В осадочной оболочке эти величины составляют соответственно 1,87 % и $38,2 \cdot 10^{15}$ т.

В растительности Мировой суши до активного воздействия на нее человека содержалось около $25 \cdot 10^9$ т. калия, в сухой биомассе фотосинтетиков океана – $0,176 \cdot 10^9$ т. В мертвом органическом веществе педосферы средняя концентрация калия близка к 0,1-0,2 %. Следовательно, содержащаяся в

органическом веществе почв масса калия в несколько раз меньше, чем в живом веществе, и составляет $(3-6) \cdot 10^9$ т. Несмотря на то что живое вещество суши и высокодисперсные продукты выветривания прочно удерживают значительную часть освобождающегося калия на суше, некоторая его часть вовлекается в водную миграцию и поступает в океан, где содержится $0,53 \cdot 10^{15}$ т элемента в форме растворенных ионов. Если суммировать все количество калия, содержащееся в гранитном слое, осадочной толще, океане и других резервуарах, то получим $236,7 \cdot 10^{15}$ т. Это значение должно характеризовать исходную массу калия в гранитном слое литосферы.

В биологический круговорот на суше на протяжении года вовлекается около $1,8 \cdot 10^9$ т калия. В океане через многократно возобновляемую массу фотосинтетиков проходит около $121 \cdot 10^7$ т/год этого элемента. Освобождающаяся из системы биологического круговорота на суше масса калия частично задерживается в мертвом органическом веществе и сорбируется педосферой, частично вовлекается в водную миграцию. Ежегодно с континентальным водным стоком выносится в океан более $61 \cdot 10^6$ т свободных ионов калия. Значительно большая масса элемента переносится в составе дисперсных, преимущественно глинистых частиц в форме взвесей – около $283 \cdot 10^6$ т/год. Калий активно мигрирует в системе поверхность океана–атмосфера–поверхность океана в составе аэрозолей. Средняя концентрация элемента в атмосферных осадках над океаном около 0,15 мг/л. На протяжении года с атмосферными осадками на поверхность океана выпадает примерно $65 \cdot 10^6$ т калия. Вместе с 20 % «сухого осаждения» это составляет $78 \cdot 10^6$ т калия, ежегодно вовлекаемых в обмен между океаном и атмосферой. Около $5 \cdot 10^6$ т переносится на сушу, примерно $60 \cdot 10^6$ т возвращается в океан. Концентрация ионов калия в континентальных атмосферных осадках в среднем близка к 0,7 мг/л, что составляет $50 \cdot 10^6$ т элемента. С учетом 20 % «сухого осаждения» ($10 \cdot 10^6$ т) в атмосферу с суши захватывается около $60 \cdot 10^6$ т ионов калия, а выпадает несколько больше за счет переноса океанических масс – $65 \cdot 10^6$ т. Значительное количество элемента выносится с суши в океан с пылью. Приняв концентрацию калия в пыли равной концентрации в глинистых отложениях, можно определить пылевой вынос элемента – $43 \cdot 10^6$ т (Добровольский В.В., 1998).

4.1.2.1.3. Значение калия в жизни растений

Первые сообщения о количественном содержании калия в растениях сделал в 1804 г. швейцарский физиолог Н.Т. Соссюр (Фамицын А.С., 1989). Согласно накопленным к настоящему времени данным, количество калия в растениях, принадлежащих к различным ботаническим семействам, находится в пределах 0,5-6,5 % сухого вещества (Панников В.Д., Минеев В.Г., 1987) и определяется их видом, фазой развития и условиями выращивания. Содержание калия в растениях, в первую очередь, зависит от количества подвижных его форм в почве. С его увеличением полнее реализуются потенциальные биологические особенности растений в поглощении, а в связи с этим и содержании этого элемента. На одних и тех же почвах больше накапливают калия картофель, табак и сахарная свекла. Среди трав высоким содержанием его выделяется люцерна, оптимальное

количество калия в листьях которой достигает 5-6 % сухого вещества (Ониани О.Г., 1981). У зерновых культур, независимо от вида, в тканях калия содержится 2,5-4,0 % от сухого вещества. Среди крупяных культур высоким содержанием калия выделяется рис. В фазах кушения, выметывания и полной спелости зерна в надземной вегетативной массе содержалось 2,21-2,49; 1,62-1,84; 1,92-2,12 % калия, а в корнях соответственно 1,35-1,53; 0,52-0,58; 0,42-0,47 % сухого вещества. Количество калия в зерне риса невысокое – 0,24-0,41 %. При сбалансированном питании макро- и микроэлементами в зерне содержится 0,34-0,35 % калия, что, видимо, следует принять за оптимальный показатель.

Калий распределяется по растению неравномерно. Больше калия, как правило, в молодых, активно растущих частях растений. Так, по данным О.Г. Ониани (1981), у овса в фазе кушения в листьях калия содержалось 6-7 %, в период трубкования – 3,5-4,0 %, в выметывание – 2,5-3,0 % сухого вещества. Больше всего калия содержится в листьях, меньше в стеблях, корнях и совсем мало в зерне (Авдонин Н.С., 1982). Много его в пыльце. По данным А.В. Петербургского (1981), в золе пыльцы содержится до 35,5 % калия. В зерне риса калий накапливается преимущественно в алейроновом слое и зародыше. В эндосперме его очень мало. В листьях верхнего яруса калия больше, чем среднего и особенно нижнего. Сорты риса интенсивного типа содержат его во все фазы вегетации значительно больше и лучше отзываются на применение калийных удобрений (Ивашова А.В., 1975; Исаак Манасэ Даниэль, 1988). Наибольшее количество калия рис потребляет от фазы кушения до выметывания растений, что совпадает с периодом максимального накопления вегетативной массы. По данным А.П. Джулая (1958), в этот период в растения поступает около 90 % от всего калия, поглощаемого рисом за вегетационный период. Однако критическим в отношении данного элемента считается период всходы–кушение риса. По данным П.С. Ерыгина (1981), снижение в этот период содержания калия в листьях и стеблях до 1,5 % сухого вещества приводит к нарушению ростовых процессов. При содержании его в надземных органах менее 1 % кушение риса прекращается, что свидетельствует о связи этого процесса с содержанием калия в растениях. У.Х. Маткаримовым (1978) установлено наличие прямой корреляционной связи между содержанием этого элемента в растениях в фазу кушения и урожайностью риса ($r=0,63$). Основываясь на этом, для диагностики состояния калийного питания он использовал содержание калия в растениях в фазу кушения. По его данным, за оптимальный уровень содержания калия можно принять 2,30-2,35 % сухого вещества растений.

Калий в растении находится в ионной форме и не входит в состав органических соединений клетки. Он содержится, главным образом, в цитоплазме и вакуолях, а в ядре отсутствует. Около 20 % калия удерживается в клетках растений в обменно-поглощенном состоянии коллоидами цитоплазмы, до 1 % – необменно поглощается митохондриями и 80 % – находится в клеточном соке и легко извлекается водой (Ягодин Б.А., Смирнов П.М., Петербургский А.В. и др., 1989). Несмотря на высокую подвижность, калий все же удерживается в растениях на свету, а ночью может частично выделяться через корни в почву. Высокая подвижность данного эле-

мента в растениях обуславливает его передвижение из старых листьев в молодые (Панников В.Д., Минеев В.Г.Г., 1987; Петербургский А.В., 1981). Т.Н. Кулаковская (1990) объясняет реутилизацию этого элемента тем, что проницаемость мембран клетки для калия выше, чем для других ионов, за исключением иона водорода. По мнению В.В. Полевого (1989), передвижению калия из старых в молодые листья способствует натрий, который может заменить его в тканях растений, прекративших рост.

Впервые необходимость калия для роста и развития растений была установлена в 1846 г. Ф. Сальм-Гостмором (Фамицын А.С., 1989). Этому элементу принадлежит существенная роль в жизнедеятельности растений в связи с его воздействием на физико-химические свойства биокolloидов, находящихся в протоплазме и стенках растительных клеток. Калий способствует набуханию их и переводу в устойчивое состояние золь, то есть повышает степень дисперсности биокolloидов и усиливает их гидратацию, в то время как кальций, наоборот, коагулирует и обезвоживает коллоиды. В связи с этим калий увеличивает гидрофильность коллоидов протоплазмы, что поддерживает организм в физиологически активном состоянии. Поэтому при достаточном обеспечении этим элементом растения лучше удерживают воду, легче переносят кратковременные засухи. Накапливаясь в клетке в значительных количествах, калий служит основным противоионом для нейтрализации отрицательных зарядов как неорганических и органических анионов, так и клеточных полиэлектролитов, а также создает ионную асимметрию и разность электрических потенциалов между клеткой и средой (Ягодин Б.А., Смирнов П.М., Петербургский А.В. и др., 1989).

Калий не входит в состав ферментов, но повышает активность многих из них. Н.С. Авдонин (1982) к таким ферментам относит фосфорфруктокиназу и пируваткиназу, участвующие в переносе фосфатных остатков; глутаминсинтетазу, катализирующую синтез глутамина из глутаминовой кислоты и аммиака с участием АТФ; аминоксил-тРНК-синтетазу, осуществляющую активацию аминокислот для синтеза белка.

В азотном обмене калий выполняет очень важную роль как кофактор синтеза нитратредуктазы – фермента, занимающего ключевое место в процессе ассимиляции азота растениями. Он активирует часть ферментов цикла Кребса (Рубин Б.А., 1976). Кроме того, калий повышает активность амилазы, сахарозы, крахмала и белков (Кретович В.Л., 1986), усиливает синтез и накопление в растениях рибофлавина, тиамин и других витаминов (Петербургский А.В., 1981). В основе влияния калия на ход энзиматических процессов лежит его способность выполнять роль аллостерического эффектора, вызывающего благоприятную для активности фермента конформацию белкового компонента. Одна из сторон положительного действия калия на ферментативные системы заключается в том, что он способствует сборке субъединиц ферментативных белков. Влияние калия на активность ферментов зависит от связанного с ним аниона. Так, сульфат калия повышает активность каталазы, пероксидазы и полифенолоксидазы значительно больше, чем хлористый калий.

Калий способствует увеличению площади листьев и содержанию в них фотосинтетических пигментов, лучшему использованию железа при син-

тезе хлорофилла, что особенно заметно при недостатке усвояемого железа в питательной среде (Полевой В.В., 1989); участвует в фотосинтезе, как непосредственно, способствуя конверсии солнечной энергии в АТФ и увеличивая проницаемость мембран тилакоидов хлоропластов для ионов водорода, так и косвенно, усиливая отток углеводов из мест их образования к местам отложения и превращения моносахаридов в ди- и полисахариды (Мосолов И.В., 1979). Калий не принимает непосредственного участия в синтезе белков, но ускоряет реакции, связанные с этим процессом. При недостатке этого элемента значительно замедляется синтез белка, а аммиачный азот не включается в метаболизм, что приводит к снижению синтеза аминокислот. В этих условиях интенсивность обновления белка также снижается. Накопление аммиака в растениях при недостатке калия так велико, что наблюдается токсикоз, а в некоторых случаях и гибель растений от аммиачного отравления. Степень отрицательных для растений последствий недостатка калия зависит от источника азота (Владимиров А.В., 1948). Особенно сильно в этом случае страдают растения при обеспечении их азотом только в аммиачной форме. Исследованиями С.С. Андреевко (1967) и И.В. Мосолова (1979) установлена прямая корреляционная связь между содержанием калия и накоплением в листьях связанных аминокислот. При достаточном обеспечении растений этим элементом наблюдается снижение содержания в зерне спирторастворимой фракции белка – зеина и накопление проламинов и других фракций белков, содержащих аминокислоту лизин.

Калий играет важную роль в фосфорном метаболизме растений. Причем, влияние этого элемента на фосфорный обмен проявляется значительно раньше, чем на белковый. По данным С.С. Андреевко (1967), при недостатке калия в растениях уменьшается содержание в нуклеотидах фосфора и увеличивается количество стабильных, трудно гидролизующихся и бедных энергией соединений фосфора. По мнению автора, в этих условиях затрудняется процесс ресинтеза макроэргических фосфорных соединений, а главное – нарушается процесс крайне важного для энергетического обмена растений окислительного фосфорилирования. Есть указания на связь калия с процессами окислительного фосфорилирования в митохондриях (Ягодин Б.А., Смирнов П.М., Петербургский А.В. и др., 1989). При его недостатке снижается коэффициент фосфорилирования. Это дает основание предполагать, что в данных условиях нарушается сопряженность окисления и фосфорилирования. При отсутствии калия в растении замедляются процессы этерификации поглощенного фосфора, в связи с чем снижается содержание макроэргических нуклеотидов и вследствие этого ограничивается синтез других фосфоорганических соединений (Андреевко С.С., 1967). Как показали исследования И.В. Мосолова (1979), после добавления калия в питательный раствор использование растениями поглощенного фосфора нормализуется. Недостаток калия, ингибируя реакции гликолиза и цикла Кребса, приводит к снижению интенсивности дыхания растений, что экспериментально подтверждено многочисленными исследованиями (Авдонин Н.С., 1982; Лебедев С.И., 1988; Панников В.Д., Минеев В.Г., 1987). В противоположность этому имеются данные об уси-

лении интенсивности дыхания растений, испытывающих калийную недостаточность (Новиков В.А., 1961). Причина этого противоречия связана, возможно, с тем, что в одних случаях изучается действие недостаточности калия, в других же, как это часто бывает в исследованиях с элементами минерального питания, такой недостаточности на самом деле не создается. Имеются данные, которые показывают, что калий в митохондриях благоприятствует транспорту дыхательных субстратов. Он участвует в активном транспорте ассимилятов из листьев к генеративным органам (Дерюгин И.П., Кулюкин А.Н., 1988). Недостаток калия замедляет транспорт сахарозы по флоэме. Влияние этого элемента на передвижение органических веществ, по мнению Н.И. Якушкиной (1980), проявляется благодаря образованию градиента электрического потенциала на ситовидных пластинках, который возникает при циркуляции калия между ситовидной трубкой и сопровождающими клетками.

Калий необходим для связывания рибонуклеиновых кислот в рибосомах и образования пептидных связей. При сильном калийном голодании в растениях наблюдается образование токсичных аминов, таких, как путресцин и агматин (Дерюгин И.П., Кулюкин А.Н., 1988). Калий участвует в поглощении и транспорте воды по растению. При его недостатке снижается тургорное давление в растениях, особенно в сухую, жаркую погоду, и транспирация сильно возрастает. Расчеты В.В. Полевого (1989) показывают, что работа «нижнего концевое двигателя», то есть корневого давления, на 3/4 обусловлена присутствием в пасоке ионов калия. Важное значение этот элемент играет в процессе открывания и закрывания устьиц. На свету в замыкающих клетках устьиц концентрация ионов калия возрастает примерно в пять раз, что приводит к быстрому выходу воды, повышению тургора и открыванию устьичной щели. В темноте калий начинает выходить из замыкающих клеток, тургорное давление в них падает и устьица закрываются (Лебедев С.И., 1988; Якушкина Н.И., 1980).

Исследованиями Д.Б. Вахмистрова (1969) показано, что калий в растительной клетке в большинстве случаев находится в движении: либо поступает в клетку, либо выкачивается из нее против своего термодинамического градиента. Предполагается, что калийзависимая АТФ-аза является, по существу, мембранным ионным насосом клетки. Значительное увеличение величины мембранного потенциала клетки и повышение его зависимости от метаболических процессов, а также увеличение селективной проницаемости для калия представляют собой один из первичных эффектов калийного дефицита. Изменение величины градиента электрического потенциала и потока веществ через мембраны клеток может явиться непосредственной причиной множества нарушений обмена веществ у растений при дефиците калия, что подтверждается исследованиями Т.Н. Кулаковской (1990).

Большой интерес представляет отмеченное многими исследованиями положительное влияние калия на продуктивную кустистость, озерненность метелки или колоса и массу 1000 зерен, так как эти показатели являются решающими в формировании урожая зерновых культур. В ряде работ показана тесная корреляция между содержанием этого элемента в клетке и интенсивностью процессов роста. Его недостаток тормозит деле-

ние и рост клеток (Ягодин Б.А., Смирнов П.М., Петербургский А.В. и др., 1989). Критический период в снабжении калием приходится на ранние стадии роста растений – первые две недели после всходов. Максимальное его потребление у злаков совпадает с интенсивным нарастанием вегетативной массы – от фазы кущения до выметывания растений (Петербургский А.В., 1981; Мосолов И.В., 1979).

Таким образом, калий выполняет в растении различные физиологические функции, воздействуя на важнейшие биологические процессы в клетках растений. В результате повышается не только продуктивность и, что не менее важно, качество получаемой продукции, устойчивость агроценоза к болезням и вредителям, а также к неблагоприятным погодным условиям (рис. 41; Прокошев В.В., Дерюгин И.П., 2000). В оценке необходимости применения калийных удобрений эти факторы имеют часто не меньшее значение, чем только ориентация на урожайность.



Рис. 41. Показатели, на которые калийные удобрения оказывают положительное влияние

Калий способствует выделению корнями различных аминокислот и сахаров, обуславливающих повышение численности микроорганизмов в ризосфере, а, следовательно, и улучшение корневого питания (Маткаримов У., 1964). Как установлено И.Г. Моисеевым, Г.И. Агапкиной и Л.А. Рерих (1994), калий может рассматриваться как элемент, ощутимо сдерживающий поступление радиоактивного цезия и стронция в продуктивную часть урожая, что улучшает общую экологическую ситуацию. Так, С.А. Тулин, Н.Г. Ставрова, Г.Т. Воробьев и др. (1994) отмечают, что калийные удобрения снижали поступление радиоактивного цезия в зерно более чем в три раза.

Заслуживают внимания и изменения анатомического строения растений при недостатке калия. Сосудистые и лубяные пучки при нормальном

питании этим элементом становятся более мощными, стебель растений более прочным и менее склонным к полеганию (Бычков К.С., Шукарев Н.Г., 1987). Повышение устойчивости растений к полеганию А.В. Петербургский (1981) объясняет положительным влиянием калия на накопление целлюлозы, гемицеллюлоз и пектиновых веществ в клеточной стенке. Высокая его концентрация в клетках способствует уменьшению повреждаемости тканей низкими температурами. Это, по мнению Н.С. Авдониной (1982), происходит в результате увеличения осмотического давления клеточного сока. Калий способствует повышению устойчивости растений к вредителям и грибковым болезням, связанному с уменьшением накопления сахаров и аминокислот, что препятствует проникновению гиф гриба (Дерюгин И.П., Кулюкин А.Н., 1988).

При понижении содержания калия в клетке всегда возрастает количество в ней натрия, магния и кальция. При дефиците калия увеличивается содержание свободного аммиака, ионов водорода, минеральных фосфатов и снижается количество сульфатов и нитратов (Ягодин Б.А., Смирнов П.М., Петербургский А.В. и др., 1989).

Ионы аммония, рубидия, натрия, лития и некоторые другие одновалентные катионы со сходными физико-химическими свойствами в ряде случаев могут заменить калий в процессах, требующих его участия. Согласно исследованиям В.В. Полевого (1989), ион аммония способен почти полностью заменять калий в активации ферментов, рубидий – на 20-80 %, натрий и литий – на 5-20 %. Однако, как отмечает автор, избыточное накопление ионов аммония в растениях может вызвать токсический эффект, а содержание ионов рубидия в клетках обычно невелико. В отдельных случаях около 70 % необходимого растениям калия может быть заменено натрием. Однако многие ферменты не активируются натрием. Высокие концентрации ионов натрия при недостатке калия могут привести к отравлению растений. Положительное влияние натрия на развитие растений проявляется лишь при недостатке калия.

Характерными признаками калийного голодания растений являются: замедление роста; краевой ожог, морщинистость и голубовато-зеленая окраска листьев; тонкий рыхлый стебель; полегание; пожелтение листьев снизу вверх – от старых к молодым. Симптомы проявляются обычно в период интенсивного потребления калия растениями, причем в первую очередь на старых листьях. Особенно чувствительны к недостатку калия картофель, свекла, капуста, фасоль, крыжовник, смородина, яблоня (Петухов М.П., Панова Е.Л., Дудина Н.Х., 1985).

Растения также отрицательно реагируют на избыток калия в питательной среде. В частности, в опытах Е.П. Алешина (1966) установлено нарушение белкового обмена у растений, инактивация дыхательных ферментов и подавление интенсивности дыхания при избыточном обеспечении риса калием. По данным Б.А. Сарсенбаева (1986), при превышении оптимального уровня калия в питательном растворе в два раза поглощение азота в аммонийной форме снижалось на 30-40 %. Избыток этого элемента в питательной среде также отрицательно сказывается на поглощении рисом и нитратного азота (Калякина Т.А., 1978).

Будучи важнейшим элементом механизма устойчивости растений, калий способен в значительной степени нивелировать воздействие неблагоприятных внешних факторов. В.Н. Якименко (1993) утверждает, что достаточное количество калия в почве – дополнительная существенная гарантия получения высоких урожаев зерна с хорошим качеством.

4.1.2.1.4. Калий в организме животных и человека

Калий играет важную роль в регулировании функций организма человека и животных. Его содержание в живом теле составляет около 2 %. До 95 % от общего количества калия находится во внутриклеточной жидкости (150 ммоль/л) и до 3 % – во внеклеточной жидкости. Это соотношение, а также связь с ионами Na^+ и Cl^- , имеет важное значение для поглощения клетками молекул против градиента концентраций, для кислотно-щелочного регулирования и нормализации кровяного давления, внутриклеточного водного режима. Для поддержания осмотического давления в клетке необходимо присутствие ионов калия. Сильная подвижность клеточного калия в электрическом поле позволяет практически полностью исключить возможность нахождения калия в клетке в виде комплексных соединений. Калий оказывает специфическое действие на активность многих ферментов. В большинстве случаев калий оказывает стимулирующее действие, в то время как натрий выступает в роли ингибитора (табл. 15; Ussing Н.Н., 1960). В этом отношении аденозинтрифосфатаза представляет исключение, поскольку для ее полной активации необходимы ионы калия, натрия и магния. Этот фермент, отщепляя фосфат от АТФ, высвобождает энергию, заключенную в ее молекуле. Поскольку перенос калия, как и перенос натрия, стимулируется АТФ, возможно, что роль переносчика калия выполняет фермент типа АТФ-азы. В связи с такими биохимическими задачами калия в поддержании осмотического давления внутри клетки с участием его наряду с натрием в передаче нервного импульса и, наконец, с влиянием на различные ферментные системы недостаток калия, который редко встречается в природе, вызывает много нарушений обмена веществ (Хенниг А., 1976)

Поддержание концентрации калия в сыворотке крови человека около 5 ммоль/л обуславливает устойчивость многочисленных жизненных функций и прежде всего – нервных импульсов, ритмов сердечных сокращений.

Таблица 15. Влияние ионов калия и натрия на активность различных ферментов

Фермент	K^+	Na^+
Пируваткиназа	А	(И)
Фруктокиназа	А	О
Бактериальная гексокиназа	А	И
Ферменты, активирующие ацетат	А	И
Фосфотрансацетилаза	А	И
Фосфофруктокиназа	А	О
Альдегиддегидрогеназа дрожжей	А	(И)
АТФ-аза (нервов)	(А)	А

А – активация; И – ингибирование; О – не оказывает действия.

Взрослый человек должен ежедневно потреблять не менее 2 г калия, а при гипертонии – до 3,5 г. Потребность животных составляет 5-7 г калия, а крупного рогатого скота – до 10 г калия на 1 кг сухого вещества рациона. Транспорт калия в организме начинается с его всасывания в желудочно-кишечном тракте, затем поступает в печень, а из печени – в кровообращение. С током крови он попадает во внеклеточные пространства. Обмен калия между внеклеточной жидкостью и внутриклеточным пространством осуществляется через клеточные мембраны при участии своеобразного насосного механизма в обмен на ионы натрия. Процессы транспорта натрия и калия имеют противоположное направление, но тесно сопряжены как во времени, так и количественно. Калий выделяется с мочой, молоком, потом и калом. Главная масса калия выводится из организма через почки (90 % абсорбированного калия) (Хенниг А., 1976).

Патологическое снижение концентрации калия во внеклеточной жидкости в результате изнурительной физической деятельности, диабета, хронических заболеваний почек и т. д. приводит к мышечной слабости, мозговым нарушениям, сердечной аритмии, а у детей – к задержке роста. При гипокалиемии – низком содержании калия в организме назначают калийсодержащие препараты, и в частности хлористый калий.

В кормлении животных важное значение имеет соотношение калия, натрия, кальция и магния, которые в организме находятся в основном в виде хлоридов. Необходимое количество хлористого натрия выдерживается за счет соли-лизунца, остальные катионы должны поступать с кормами. Оптимальное соотношение $K : Na$ составляет 3 : 1. Пределы зоотехнической нормы соотношения $(Na+K) : (Ca+Mg)$ – 1,13-2,15. Поэтому биологически более оправданным следует считать использование под кормовые культуры многокомпонентных калийных удобрений – калийных солей, калимагнезии, обогащенного каинита и других, которые в России в настоящее время, к сожалению, не производятся (Прокошев В.В., Дерюгин И.П., 2000).

4.1.2.2. Кремний

Мы живем в мире кремния... горные породы и минералы с течением времени выветриваются, растрескиваются, стираются или претерпевают другие изменения, над кремнем время не властно. За века кремь почти не изменился, хотя другие минералы превратились в ил, глину, песок.

Е.Д. Рохов, 1990

Еще раньше, чем хитроумный человек научился пользоваться окисью кремния для своей техники, природа уже широко использовала ее в жизни растений. Там, где надо было построить прочную соломинку колоса, накапливалось большое количество кремнезема.

А.Е. Ферман, 1959

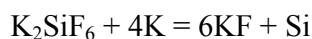
4.1.2.2.1. Химия и история открытия кремния

Кремний – химический элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 14 и атомной массой 28,08. В природе встречаются три стабильных изотопа кремния: ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si , относительная распространенность которых на Земле составляет соответ-

ственно 92,18; 4,71 и 3,12 %. Известен также ряд его радиоактивных изотопов: ^{25}Si , ^{26}Si , ^{27}Si , ^{31}Si и ^{32}Si . Синтезированы и короткоживущие изотопы кремния: ^{33}Si , ^{34}Si , ^{35}Si и ^{36}Si .

Электронная структура атома кремния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; атомный радиус 117, ковалентный – 117, вандерваальсов – 200, ионный: Si^{4+} – 26 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,90, по Оллреду 1,74; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,15, по Клементи 4,29, по Фрезе-Фишеру 4,48 (Эмсли Дж., 1993).

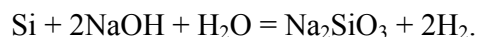
Соединения кремния, широко распространенные на Земле, были известны человеку с каменного века. Использование каменных орудий для труда и охоты продолжалось несколько тысячелетий. Применение соединений кремния, связанное с их переработкой – изготовление стекла – началось около 3000 лет до н. э. в Древнем Египте. В XVIII в. кремнезем считали простым телом и относили к «землям», что и отражено в его названии. Впервые этот элемент был получен в 1811 г. французскими химиками Ж.Л. Гей-Люссаком и Л.Ж. Тенаром при нагревании фтористого кремния с калием. Однако исследователи не знали, что полученное ими буро-коричневое вещество – новый элемент. В 1823 г. шведский химик И.Я. Берцелиус, действуя на фторсиликат калия калием при нагревании, выделил то же вещество и высказал предположение, что найден новый элемент:



Но потребовалось еще 34 года, пока А.Э. Сент-Клер Девиль расплавил порошок и получил элементарный кремний в виде гранул серовато-стального цвета (Рохов Е.Д., 1990). Название этого элемента произошло от минерала с латинским названием *silicium* (*silex* – означает камень). Русское название «кремний» введено в 1834 г. академиком Г.И. Гессом (от греч. «кремнос» – утес, скала).

По химическим свойствам кремний является типичным неметаллом. В соответствии с распределением в атоме кремния электронов, характерными степенями окисления его являются +4 и –4. Химическая связь атома кремния с другими атомами осуществляется обычно за счет гибридных sp^3 -орбиталей, но возможно также вовлечение двух из его пяти вакантных $3d^2$ -орбиталей, особенно когда кремний является шестикоординационным. Соединения, содержащие этот элемент со степенью окисления +2, встречаются редко. Энергия ионизации при последовательном переходе от Si^0 к Si^{4+} соответственно 8,157, 16,342, 33,460, 45,141 эВ. Энергия сродства к электрону 1,22 эВ.

Кристаллический кремний химически не особенно активен. Он практически не растворим ни в каких кислотах, даже в плавиковой. При температуре 600°C кремний реагирует с кислородом и серой, образуя SiO_2 и SiS_2 ; с азотом он взаимодействует при 1000°C, образуя Si_3N_4 (Неницеску К., 1968). В то же время, кремний во всех своих формах реагирует очень легко с едкими щелочами, даже с очень разбавленными растворами, образуя соли кремниевой кислоты:

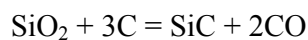


При высокой температуре (красно-белое каление) кремний вступает в соединения со многими металлами, образуя силициды. Силициды очень

похожи на карбиды, однако они еще больше, чем карбиды, приближаются к интерметаллическим соединениям – большей частью они имеют выраженный металлический вид. При взаимодействии кремния с водородом образуются силаны, которые значительно менее устойчивы и более реакционноспособны, чем насыщенные углеводороды. На воздухе силаны самовоспламеняются со взрывом.

Наиболее устойчивыми и важнейшими соединениями кремния являются двуокись кремния SiO_2 и многочисленные производные от нее – силикаты. Двуокись кремния, или кремниевый ангидрид (кремнезем), существует в виде полимерных молекул $(\text{SiO}_2)_n$ или Si_nO_{2n} . Окись кремния так же, как и сам элемент, очень устойчива по отношению к химическим реагентам. При комнатной температуре она реагирует лишь с плавиковой кислотой, на нее не действуют даже основания. Очень низкая реакционная способность двуокиси кремния обусловлена макромолекулярной структурой (Реми Г., 1972; Неницеску К., 1968).

В воде кристаллический кварц SiO_2 практически нерастворим. Но аморфные его формы при обычных температурах, а мелкокристаллические – при температуре выше 150°C и высоких давлениях – очень медленно растворяются в воде с образованием ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 (Князев Д.А., Смарыгин С.Н., 1990). При нагревании смеси кварца и кокса в электрической печи с угольными электродами до 2000°C получают карбид кремния – карборунд, который имеет исключительно высокую твердость, близкую к твердости алмаза:



Кремний является таким же важным элементом для минерального, неживого мира, как углерод для живых организмов. Но в отличие от углерода, кремний не склонен образовывать соединения, в которых его атомы формировали бы длинную цепь, так как энергия связи $\text{C}-\text{C}$ значительно больше энергии связи $\text{Si}-\text{Si}$. Энергия связи $\text{Si}-\text{Si}$ равна $177 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а энергия связи $\text{C}-\text{C}$ – $348 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В то же время энергия химической связи $\text{Si}-\text{O}$ ($369 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) больше, чем энергия связи $\text{C}-\text{O}$ ($351 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Поэтому макромолекулярная структура, основанная на повторении связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, встречается во многих соединениях кремния и является характерной для химии этого элемента. Кроме того, в отличие от углерода, он не склонен к образованию двойных и тройных связей, т. к. вследствие слишком большого атомного радиуса невозможно перекрывание p-орбиталей с образованием π -связи.

4.1.2.2.2. Распространение кремния в природе

Кремний – второй элемент после кислорода по распространенности в земной коре и фактически является основой земной «тверди» (Вернадский В.И., 1954). Его кларк в земной коре равен $25,7\%$ (Рохов Е.Д., 1990). В то же время кремний, как правило, не встречается в природе в свободном виде, а входит в состав многочисленных минералов. К наиболее распространенным кремнийсодержащим минералам относятся кварц, горный хрусталь, кремень, яшма, агат, халцедон, трепел, слюда, асбест и полевые шпаты. Всего известно более 800 кремнийсодержащих минералов (Айлер Р., 1982).

В природе нет более сложного разнокачественного образования, чем почва. До сих пор продолжаются дискуссии по наиболее точному определению этого сложнейшего биокосного вещества. Содержание кремния в почве определяется, главным образом, наличием в ней кварца и в меньшей мере первичных и вторичных силикатов и алюмосиликатов. В ряде случаев присутствует, в т. ч. и в больших количествах, аморфный кремнезем в виде опала или халцедона, генезис и накопление которых связаны с биогенными (опаловые фитолитарии, спикулы губок, скелеты диатомей) или гидрогенными (окремнение почв) процессами. Количество кремния в природных объектах уменьшается с ростом «сложности» организма: отношение кремния к углероду составляет в земной коре 250:1, в черноземе – 15:1, в планктоне – 1:1, в мужских растениях папоротника – 1:100 и у млекопитающих – 1:5000. «Может создаться впечатление, – пишет Е.Д. Рохов (1990), – что содержание кремния в живых организмах незначительно, однако общее количество кремния, которое содержится в 10^{12} тоннах живых организмов на Земле (если преобразовать в кварцевый песок и погрузить в вагоны), составило бы подвижной состав, который пять раз опоясал бы экватор!».

Общее значение и роль соединений кремния в почвах Д.С. Орлов (1985) определяет следующими основными положениями:

1) соединения кремния в большинстве почв и горизонтов создают их материальную основу, основной костяк почвенной массы, выполняя тем самым важнейшую конституционную роль;

2) количественное распределение кремния по почвенному профилю служит одним из важнейших показателей типа протекающих процессов, а по отношению $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ или $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ различают типы кор выветривания;

3) с соединениями кремния непосредственно связаны многие важнейшие свойства почвы. От содержания и состава алюмосиликатов – глинистых минералов, зависят связность и липкость почв, их набухаемость, а также емкость катионного обмена. В глинистых и тяжелосуглинистых почвах даже инертный кварц может играть положительную роль, улучшая их водно-воздушный режим.

Кремний в форме анионов орто- и метакремниевых кислот (SiO_4^{4-} и SiO_2^{2-} , силикатов натрия и калия, частично в форме золя, постоянно поступает в почвенные растворы и грунтовые воды в результате гидролиза раздробленных алюмосиликатов и растворения кварца, халцедона, опала, а также минерализации растительных остатков. Нефелин, диопсид, авгит в измельченном состоянии могут отдавать в водный раствор 15-20 мг/л кремнезема; биотит, микроклин, лабрадорит – до 5-7,5 мг/л. Даже кварц при высокой степени измельченности и нисходящих токах растворяется в количестве 3,5-4,0 мг/л SiO_2 (Keller G., 1957). Полевые шпаты и ряд сложных силикатов, таких как турмалин, циркон, гранат, являются очень стойкими против выветривания минералами с крайне низкой растворимостью. Но и они отдают в раствор небольшие количества кремнезема. Энергичный вынос кремнезема при выветривании, сопровождаемый значительным отставанием выноса соединений алюминия, железа, титана, установлен даже для условий тундры и тайги (Иванова Е.Н., Полынцева О.А., 1936; Таргульян В.О., 1967). Одна часть растворенного кремнезема вымывается из

почвы, другая осаждается (при кислой реакции) в виде гелей ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – аморфных осадков, которые, теряя воду, могут переходить в кварц вторичного происхождения (Кауричев И.С., Панов Н.П., Розов Н.Н. и др., 1989). Как свидетельствуют А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989), кремний легко переходит из минералов в почвенные растворы, если он находится в последних в неравновесной концентрации. Как показали исследования Д.С. Орлова (1985), такой переход зависит прежде всего от степени окристаллизованности кремнезема, величины рН и водного режима почвы. По его данным, растворимость кварца в воде составляет около $2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, нарастая при увеличении рН. Растворимость аморфного кремнезема примерно в 10 раз выше, но она очень сильно зависит от степени гидратации и в гидратированной форме кремнекислота образует довольно устойчивые водные коллоидные растворы. Вторым фактором, влияющим на растворимость кремнезема, – это реакция среды. При значениях рН ниже 5 и выше 10 растворимость кремнезема наибольшая. Минимум растворимости приходится на промежуточный интервал рН. Сильно увеличивает растворимость аморфного кремнезема и повышение температуры (рис. 42). Это объясняет, почему термальные воды, выходящие на поверхность, богаты растворенным кремнеземом – до 500-1000 мг/л SiO_2 (Ковда В.А., 1985).

Следующий фактор, от которого зависит концентрация кремния в почвенном растворе, – адсорбция кремнекислоты твердой фазой почвы. Этот показатель описывается уравнением Фрейндлиха:

$$y = a \cdot c^{1/n},$$

где: y – количество адсорбированной кремнекислоты,

c – концентрация адсорбированной кремнекислоты в равновесном растворе,

a и n – константы.

Растворимость гелей кремнезема повышается под влиянием NaCl , Na_2SO_3 и особенно NaHCO_3 и Na_2CO_3 . Есть указания, что в поровых растворах, содержащих соду, концентрация кремнезема может повышаться до 452 мг/л (Богомолов Г.В., Плетникова Г.Н., Титова Е.А. 1967).

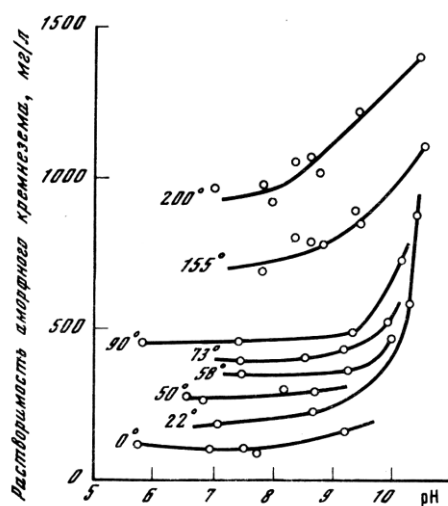


Рис. 42. Растворимость аморфного кремнезема в зависимости рН и температуры среды

Адсорбция мономерных форм кремниевой кислоты, как и растворимость, зависит от pH среды. При увеличении pH от 3,0 до 6,5 этот процесс ускоряется, а в интервале pH 6,5-10,0 – очень быстро. Количество адсорбированной SiO₂ при изменении pH от 6,5 до 10,0 увеличивается в 2-3 раза. При дальнейшем росте pH адсорбция кремнекислоты вновь снижается. В присутствии угольной кислоты, хлористых и сернокислых солей происходит интенсивный гидролиз измельченного базальта, гранита, нефелина с переводом в растворы значительных количеств SiO₂ (до 20-100 мл/л). Испарение, транспирация или замерзание растворов, содержащих кремнезем, вызывают выпадение его в осадок в форме гелей, аморфной «присыпки», корочек или плотной коры. Образование гелей кремнезема описывалось многими исследователями. Так, Е.В. Гильгард сообщал, что в долине Миссисипи им наблюдался слой кремнистого геля мощностью 4-5 м. Были указания на нахождение гелей кремнезема при работах в Симплонском туннеле, на Кап-Годе, в барах Австралии (Termier H., Termier G., 1952).

В содовых солончаках и в солонцовых почвах идет мобилизация соединений подвижного кремнезема щелочными растворами, их перемещение в профиле с явлениями сильно выраженной слитости и цементации почвенных горизонтов (Ковда В.А., 1985).

Кремнезем, поступивший в раствор при выветривании, осаждается также биологическим путем. Диатомовые водоросли, радиолярии, растения, особенно злаки (бамбук), усваивают подвижный кремнезем, полимеризуют его в опал и переводят в осадок. Однако есть много свидетельств о том, что деполимеризация опалов до коллоидных и истинных растворов – явление, столь же широко распространенное в природе.

Процессы высвобождения кремниевой кислоты из почвенных силикатов называют десиликацией. Свободная кремнекислота может соосаждаться с гидроксидами алюминия, образуя аллофаны. В условиях промывного водного режима происходит ее выщелачивание из почвы. Наиболее интенсивно процесс десиликации протекает в рисовых оросительных системах и почвах влажных тропиков при образовании латеритов и ферраллитов. При латеритизации и ферраллитизации в профиле почв накапливаются устойчивые продукты выветривания, такие как гиббсит (Орлов Д.С., 1985).

На содержание растворимого кремния в почвенном растворе определенное влияние могут оказать присутствующие здесь ионы фосфора, алюминия, кальция и железа. В кислых почвах силикатный и фосфатный ионы образуют нерастворимые осадки, которые могут связывать и ряд катионов, тогда как оксиды алюминия и железа обладают заметной сорбционной емкостью в отношении растворенного кремния в форме H₄SiO₄. Сульфаты, бикарбонаты и карбонаты магния и кальция резко снижают растворимость кремнезема и вызывают его осаждение в виде силикатов щелочных земель или оксида. Органическое вещество, присутствующее в затопляемых и переувлажненных почвах, также повышает подвижность кремния. Это происходит за счет восстановления водных оксидов железа, которые высвобождают адсорбированные на них мономеры кремниевой кислоты (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Валовое содержание кремнезема колеблется от 40-70 % в глинистых почвах до 90-98 % в песчаных (Роде А.А., Смирнов В.Н., 1972). Его кларк в почве равен 33 %. В почвах Краснодарского края валовые запасы кремнезема составляют 55,5-70,5 % (Блажний Е.С., 1971).

Вовлечение почв в сельскохозяйственное производство нарушает сложившийся в них баланс питательных элементов, поскольку значительная их часть ежегодно безвозвратно отчуждается с урожаем. Обычно растения выносят кремния больше, чем других элементов. Так, для картофеля эта величина колеблется от 50 до 70 кг/га, для зерновых – от 100 до 300 кг/га. Максимальное количество кремния выносится сахарным тростником – до 700 кг/га в год. По расчетам В.В. Матыченкова, Е.А. Бочарниковой и Я.М. Аммосовой (2002), ежегодно в мире 210-224 млн. т кремния безвозвратно отчуждается урожаем. Поэтому в почвах сельскохозяйственного назначения быстро снижается концентрация монокремниевой кислоты, особенно в пахотном горизонте. Нарастающий дефицит кремния вызывает ряд негативных последствий, т. к. кремний является не только питательным, но и конструктивным почвенным элементом (Водяницкий Ю.Н., 1984). Дефицит монокремниевой кислоты и уменьшение содержания аморфного кремнезема приводят к разрушению органоминерального комплекса почвы, ускорению деградации органического вещества, ухудшению минералогического состава. Для поддержания баланса монокремниевой кислоты с целью обеспечения достаточного уровня для питания растений кремнием и предотвращения деградации почв необходимо внесение кремниевых удобрений.

В почвах Краснодарского края содержится 0,51-0,55% доступного растениям кремния, а согласно выполненным расчетам, баланс этого элемента в почвах зоны рисосеяния Кубани отрицателен.

В отличие от литосферы, содержание кремния в гидросфере Земли невелико. Его кларк в океане равен $5 \cdot 10^{-5}$ % и занимает в гидросфере среди остальных элементов скромное 13-е место. Содержание кремния в водах современных рек и озер составляет 10-30 мг/л, в морской воде – 0,5-3,0 мг/л, т. е. в природных водах он находится в незначительных количествах. Это связано с тем, что кремний непрерывно поглощается из воды живыми организмами для питания и функционирования биохимических процессов (Орлов А.С., Безуглова О.С., 2000). Формы соединений, в которых он встречается в природных водах, довольно многообразны и зависят от минерализации, свойств воды и рН среды. Основная масса кремния гидросферы представлена в виде растворенной кремнекислоты, меньшая (примерно в 20-25 раз) часть находится в воде в форме взвеси, состоящей из биогенного аморфного кремнезема, а также кристаллических силикатов и кварца терригенного происхождения.

Миграция кремния в почвенных и поверхностных водах, по данным И.И. Плюсниной (1980) и В.Е. Приходько (1979), происходит главным образом в мономерной, димерной, полимерной и кремнийорганической формах. Полимерные формы растворенной кремнекислоты имеют высокий молекулярный вес, более 1000 и даже до 70000 а.е. Преобладают, однако, моно- и димерные формы, чем и объясняется интенсивная миграция и устойчивость в растворах соединений кремния. В процессе геохимиче-

ской эволюции нашей планеты в гидросфере установилось подвижное химическое равновесие, которое определяет и баланс кремния в океанах и морях. Ежегодно в Мировой океан поступает $6 \cdot 10^{14}$ т SiO_2 . Из этого количества $4 \cdot 10^{14}$ т приходится на материковый сток, а остальное поступает за счет подводного вулканизма. Расходуется кремний исключительно морскими организмами. В поддержании равновесия кремния в морской воде участвуют суспензированные силикатные минералы, которые адсорбируют кремний из морской воды при его избытке и освобождают – при недостаточной концентрации (Лисицин А.П., Беляев Ю.И., Богданов Ю.А. и др., 1966). Гидробиогеохимический цикл миграции кремния является частью глобального биогеохимического цикла (рис. 43; Назаров А.Г., 1976).

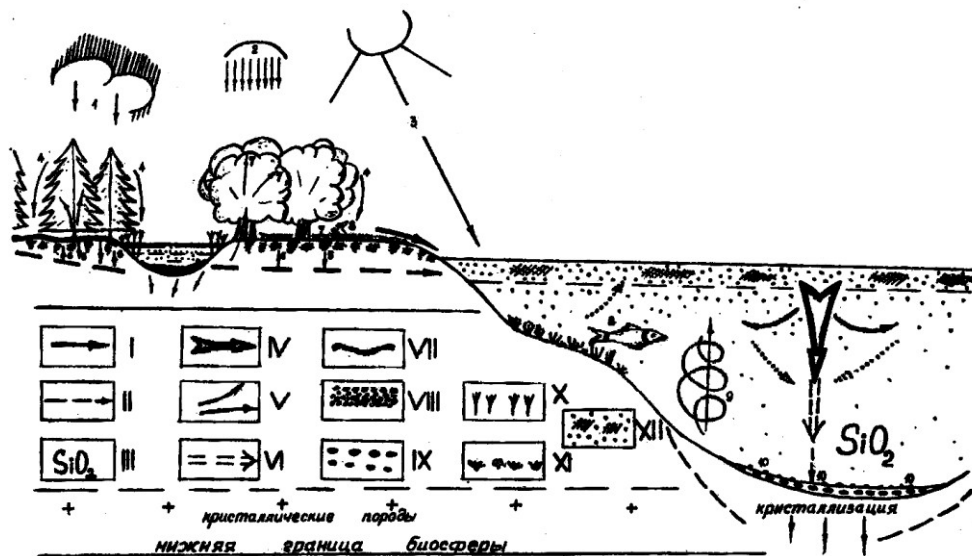


Рис. 43. Биогеохимический цикл SiO_2 в биосфере

I – ежегодный твердый сток с суши (12,696 млн. т); II – ежегодный растворимый сток SiO_2 (0,3 млрд. т.); III – общие запасы кремнезема в Мировом океане (54-80 млрд. т); IV – концентрирование SiO_2 организмами фитопланктона (80-160 млрд. т); V – переход кремнезема в воду при растворении панцирей диатомовых; VI – поглощение SiO_2 из воды новыми поколениями диатомей; VII – накопление биолитов кремнезема в спаде (6 т/км^2 для ельников умеренной зоны); VIII – отложения диатомитов, трепелов и других образований SiO_2 в озерах – природных ловушках SiO_2 ; IX – донные отложения кремнистых скелетов в Мировом океане (1/10-1/100 часть исходного SiO_2 , продуцированного на поверхности океана, 0-200 м); X – концентрирование SiO_2 водными организмами – концентраторами кремнезема в водоемах суши (хвощи, осоки, тростник, до 90-98 % от веса золь); XI – концентрирование SiO_2 организмами прибрежного шельфа; XII – «кремниевая взвесь» (1/300-1/700 часть запасов SiO_2 в океане).

1 – поступление SiO_2 из воздуха (пылевые и техногенные потоки, атмосферная пыль); 2 – поступление SiO_2 с атмосферными осадками; 3 – процессы фотосинтеза и продуцирование кремнийсодержащих организмов; 4 – поступление SiO_2 с опадом; 5 – разрушение алюмосиликатных и биогенных минералов SiO_2 в почве и вынос соединений SiO_2 с растворимым стоком ($1,9 \text{ т/км}^2$ ежегодно для средней полосы Европейской части СССР); 6 – синтез глинистых минералов и вторичных (гипергенных) образований SiO_2 в почве и коре выветривания; 7 – синтез биолитов кремнезема в растительности суши; 8 – накопление SiO_2 в живых организмах; 9 – поступление минеральных веществ в зонах дивергенции; 10 – накопление биолитов Si, Ca, P, Mn, Fe в осадках Мирового океана.

Континентальная ветвь круговорота кремния сложна и богата разнообразными трансформациями кремнийсодержащих соединений в природных ландшафтах, почвах, растительности, грунтовых водах. Водная миграция кремния тесно связана с ландшафтно-геохимическими условиями: составом растительности и литологией подстилающих отложений.

Небольшое количество соединений кремния содержит атмосфера, в которой они находятся в виде пыли, постоянно присутствующей в воздухе. Основная масса кремнийсодержащей пыли возносится с поверхности Земли в виде частичек горных пород. К ней примешана также пыль вулканического происхождения и космическая пыль метеоритного вещества (Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я., 1978).

4.1.2.2.3. Значение кремния в жизни растений

Присутствие кремния в растениях открыто в 1790 г. при исследованиях табашира–аморфного кремнезема, выделяемого бамбуком в местах механического повреждения или поражения насекомыми (Macie J.L., 1791; Russell P., 1790). Вскоре после этого А. Humboldt (1793) опубликовал данные количественного содержания этого элемента в растениях. Было установлено, что содержание кремния в растениях изменяется от следовых количеств до 5 % в пересчете на сухую массу и может колебаться в 5-10 раз в растениях одного и того же вида при выращивании их на различных почвах (Айлер Р., 1982).

В 1814 г. Н. Davey первым обратил свое внимание на кремний как важный элемент в минеральном питании растений. Именно он предположил, что кремний, аккумулируясь в эпидермальных тканях растений, создает мощный защитный барьер против насекомых-вредителей и болезней. Позже Ю. Либих, опираясь на данные по элементному составу растений, пришел к выводу о необходимости внесения кремниевых удобрений под сельскохозяйственные культуры. Он в 1840 г. поставил первый вегетационный опыт с ним на сахарной свекле. Как свидетельствуют его данные, приведенные в книге «Химия в приложении к земледелию и физиологии» (1936), внесение кремниевых удобрений повышало массу корнеплода и содержание в нем сахара. Еще более убедительными доказательствами о положительном влиянии кремния на жизнедеятельность растений были результаты вегетационного опыта W.F. Salm-Hozstmar (1854), проведенного им в строго контролируемых условиях с использованием высокоочищенных от кремния препаратов. Полученные Н. Davey (1814), J. Liebig (1840) и W.F. Salm-Hozstmar (1854) результаты исследований способствовали проведению полевых испытаний кремниевых удобрений под различные сельскохозяйственные культуры. В 1856 г. Д.Б. Лооза заложил первый полевой опыт «Grass Park» на Ротамстедской станции (Rothamsted Station) в Англии, где в одном из вариантов предусмотрено ежегодное внесение кремниевого удобрения. Этот эксперимент продолжается до сих пор, и вариант с данным видом удобрения обеспечивает наибольшую прибавку урожая.

В России инициатором изучения и испытания кремниевых удобрений был Д.И. Менделеев. Он в 1870 г. предложил использовать в качестве кремниевого удобрения аморфный диоксид кремния. В 1881 г. в США J. Zippicott и J. Zippicott запатентовали коммерческое кремниевое удобрение.

ние, а в 1898 г. W. Maxwell провел первые агрохимические исследования почв с целью определения содержания доступного растениям кремния.

Пионерами по изучению физиологической роли кремния в жизни растений были J. Pierre (1866), V. Jodin (1883), C. Kreuzhage и E. Wolff (1884). Ими установлено, что кремний не только является биогенным структурным элементом соединительной ткани, но и играет существенную роль в метаболизме растений, связывая макромолекулы мукополисахаридов и коллагена. В.И. Вернадский (1954) считал, что никакой организм не может существовать без кремния. Первые глубокие анатомические исследования эпидермальных тканей растений, выращенных с внесением и без внесения кремниевых удобрений, в 1896 г. провел A. Grob, экспериментально подтвердив предположение Н. Davey о повышении устойчивости растений к болезням и вредителям.

В 1915 г. японский исследователь J. Onodera (1917), после посещения Кембриджского и Кенигсбергского университетов, пришел к выводу о необходимости широкого испытания кремниевых удобрений под сельскохозяйственные культуры у себя на родине. Им впервые было изучено их влияние на рост, развитие и продуктивность риса. После многообещающих опытов J. Onodera, начали работать с кремниевыми удобрениями K. Miyake, M. Adachi, H. Suzuki, S. Mitsui, H. Takaton и S. Yoshida. Для изучения значения кремния в питании риса ими были использованы бидистилляты, очищенные соли и парафинированные сосуды. Растения выращивали в условиях стеклянного домика и фитотрона. Как отмечают все авторы, вначале рост риса с внесением кремния и без кремния был одинаковым. Затем у растений, не получивших кремний, появлялись коричневые пятна на листьях; растения поражались грибковыми заболеваниями. Исследователи отмечают, что на вариантах с внесением в питательный раствор кремния растения лучше росли и давали более высокий урожай зерна.

Растения по выносу кремния делятся на две группы: 1) растения с невысоким выносом кремния и 2) растения с высоким выносом кремния. Первая группа, в основном, представлена двудольными растениями. Во вторую группу входят диатомовые водоросли, хвощ, осока, болотница, камыш, пальма, полевица, бамбук, овсяница. Диатомовые водоросли являются главными концентраторами кремния; они содержат до 36% кремния от сухого вещества. Диатомовые водоросли образуют при отмирании на дне водоема мощные отложения кремния. Среди перечисленных растений значительные количества кремния могут накапливать хвощи. Так, хвощ *Equisetum Telmateja* содержит кремний в количестве 19 % сухого вещества. Из культурных растений типичным кремниевиком является рис, в тканях которого содержится 5-10 % этого элемента, а в отдельных случаях его количество достигает до 20 % сухой массы.

Н.Е. Алешин (1982), обобщив многочисленные литературные данные и проанализировав результаты собственных исследований, предложил критерии необходимости внесения кремниевых удобрений под рис (табл. 16). Как следует из результатов его исследований, если в солоmine риса кремния меньше 11 %, то растения испытывают кремниевую недостаточность. Растения индийского подвида риса поглощают кремния меньше, чем растения японского подвида.

Таблица 16. Группировка почв по содержанию кремния и эффективности кремниевых удобрений под рис

Обеспеченность почв	Содержание кремния		Ожидаемая эффективность кремниевых удобрений
	в почве, мг/кг	в соломе, %	
Низкая	<105	<11	высокая
Средняя	105-130	11-13	средняя
Высокая	>130	>13	не эффективно

Как показали наши агрохимические анализы, в растениях риса, выращенных в условиях Краснодарского края, кремния содержится 9,8-11,4% сухой массы, а его вынос 1 ц урожая составляет 9,8-18,2 кг. Общий характер распределения содержания данного элемента в органах риса аналогичен с растениями других ботанических семейств. Корни риса содержат в среднем 2 % кремния, стебли – 5 %, листья – 12 % сухой массы. В фазе полной спелости зерна в корнях у риса этого элемента содержалось – 5,2 %, соломе – 6,8, листовых пластинах – 13,1, обрубленных зерновках – 0,02; оболочках зерновок – 15,3, а в чешуях стерильных колосков – 20,2 % сухой массы. Дефицит, оптимум и избыток кремния в листостебельной массе в период полной спелости зерна риса составляет соответственно 5-10, 10-15 и 15-20 % сухого вещества.

На рост и развитие растений риса значительное влияние оказывает кремний, содержащийся в оросительной воде. По данным Т. Сироситы (1965), в воде рек, используемых для орошения риса, его содержание колеблется от следовых количеств до 50,5 мг/л. Больше кремния в воде рек, протекающих по вулканическим туфам. Однако, даже при высоком содержании кремния вода не может в достаточной мере обеспечить растения риса этим элементом. Поэтому во многих рисосеющих странах мира встречаются почвы, на которых проявляются симптомы резко выраженной кремниевой недостаточности. Следовательно, внесение под рис кремниевых удобрений на почвах с низким его содержанием является обязательным агроприемом.

Однако в настоящее время нельзя считать до конца решенным многие вопросы, связанные с проблемой кремниевого питания растений, но также нельзя уже не констатировать его необходимость и незаменимость для всех без исключения растений.

Сегодня с большой достоверностью можно говорить о многофункциональности кремния. Этот элемент может воздействовать на растения непосредственно и косвенно – через изменение плодородия почвы. Кремний необходим для нормального роста и развития надземных органов и корневой системы растений. Так, потребность в этом элементе рис испытывает с момента прорастания семян. Подтверждением этого служит наблюдаемое повышение энергии прорастания и всхожести семян при предпосевной обработке их кремнийсодержащими препаратами. Причем, кремний увеличивает не только число взошедших семян, но повышает линейные размеры и массу проростков риса.

Оптимизация кремниевого питания растений приводит к увеличению массы корней, их объема, общей адсорбирующей и активно-поглощающей

поверхности (Кудинова Л.И., 1974; Алешин Н.Е., 1982). Кремний улучшает корневое дыхание, в результате чего создаются благоприятные условия для поглощения растениями риса элементов минерального питания из почвы. Под его воздействием у растений увеличивается количество вторичных и третичных корешков (Matichenkov V.V., Calvert D.V., Snyder G.H., 1999). Кремний является одним из основных компонентов коронарных клеток корневого чехлика. Тем самым оптимизация кремниевого питания растений способствует реализации функций корневого чехлика: а) предохранение растущей зоны, в первую очередь апикальной меристемы, от повреждения при соприкосновении с почвой; б) облегчение продвижения кончика корня в почве; в) восприятие геотропического стимула, обеспечивающее правильную ориентацию корней в пространстве.

Весьма тщательно поставленные вегетационные опыты А. Okuda и Е. Takahashi (1961; 1965) показали, что исключение кремния из питательного раствора замедляет рост стеблей, задерживает выметывание, вызывает некроз листьев, снижает урожай зерна. Добавление его к питательной среде стимулирует рост, ускоряет наступление фаз выметывания и созревания. При этом увеличиваются высота растения, количество продуктивных стеблей и площадь ассимиляционной поверхности листьев. W.J. Horst и Н. Marschner (1978) стимулирующее действие кремния связывают с наблюдающимся в большинстве случаев влиянием его на рост потребления фосфора и молибдена растением, а также на перенос марганца в растительных тканях. F. Adams (1980) положительное влияние кремния на рост надземных органов растения объясняет усилением фосфорилирования сахаров, что в свою очередь увеличивает поступление энергии для метаболических процессов и синтеза сахаров.

Существует связь между обеспеченностью растений кремнием и его фотосинтетической деятельностью. Оптимизация кремниевого питания растений приводит к увеличению площади листьев и создает благоприятные условия для биосинтеза необходимого количества пластидных пигментов. «У растений риса, обеспеченных кремнием, – пишет Н.Е. Алешин (1996), – гораздо эффективнее работают молекулярные «ловушки» лучистой энергии, расположенные в мембранах хлоропластов. В рисовом ценозе действие кремния на фотосинтез еще более усиливается. Дело здесь в том, что к молекулярным эффектам добавляется влияние на механическую прочность тканей, что препятствует полеганию растений и способствует выпрямлению листьев. Вследствие этого растения и отдельные листья не затеняют друг друга, снижается их конкуренция за свет и возрастает суммарная эффективность фотосинтеза всего ценоза».

Кремний, наряду с фосфором, является основой макроэргических соединений. Он входит в состав макроэргических силикатофосфатов, что обуславливает большую эффективность биоэнергетики кремнефильных растений. Этот элемент может входить в состав нуклеотидов и тем самым образовывать в скелете нуклеиновых кислот сахаросиликатные участки, придавая им повышенную прочность. В растениях функционирует специфический фермент силикатаза, осуществляющий включение неорганического кремния в органические соединения. Кремний влияет на активность нитратредуктазы, пероксидазы, инвертазы и фосфатазы. Установлено наличие кремния в рибосомах, митохондриях, хлоропластах и микросомах.

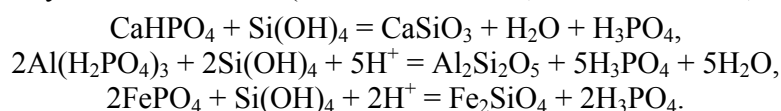
Поглощение кремния корневой системой связано как с конвективным переносом, так и с пассивной диффузией. Однако отдельные культуры, в частности рис, могут поглощать его и путем активного переноса против электрохимического потенциала. Растения поглощают кремний из почвенного раствора, глин и труднорастворимых силикатов. Источником этого элемента в какой-то степени может быть и кварц (Айлер Р., 1982). Однако наиболее доступным для питания растений все же является кремний, находящийся в почвенном растворе. Здесь его содержание колеблется в пределах 1-200 мг/л и в среднем составляет 30-40 мг/л (Кауричев И.С., Панов Н.П., Розов Н.Н. и др., 1989). Растениям риса доступны для потребления соединения кремния, экстрагируемые из почвы ацетатным буферным раствором. Во многих случаях этого количества элемента не достаточно для формирования высокого урожая (Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я., 1978).

Растения поглощают кремний в виде иона силиката и в форме монокремниевой кислоты. Поступивший в растения кремний в форме монокремниевой кислоты аккумулируется и полимеризуется либо в эпидермальных тканях, образуя двойной кутикулярный слой, либо трансформируется в различные виды фитолитов. Содержание кремния в растениях, как правило, меньше в первой половине вегетации, чем в более поздние фазы развития. Больше всего этого элемента содержится в листьях и стеблях, меньше в корнях и зерне. Количество кремния в листьях верхнего яруса больше, чем среднего и особенно нижнего, и сосредоточен он, главным образом, в эпидермисе. Содержание кремния уменьшается в направлении от верхушки листа к основанию.

Кремний оказывает существенное влияние на поглощение и использование растениями элементов минерального питания. Этот элемент наряду с железом, алюминием, магнием, цинком и с другими элементами образует кристаллическую решетку силикатов, составляющих минеральную основу почв. Этот основной элемент твердой фазы почв, его содержание в почвах России – 60-90 % от общей массы. Однако в почвенных и почвообразовательных процессах, в питании растений и микроорганизмов, в образовании порового пространства и агрегатной структуры в почве участвует не вся минеральная масса, а ее поверхность – минеральная матрица. Почвенная минеральная матрица неоднородна по своей реакционной способности. Существуют локальные активные центры различной силы, которые и участвуют в реакциях обмена, поглощения. Один из таких центров представляет собой гидроксильные группы, связанные с кремнием алюмосиликатных минералов. Таким образом, кремний в составе почвенной матрицы, образует активные адсорбционные и каталитические центры. На них закрепляются с разной силой связи питательные элементы, органические соединения, микроорганизмы, ферменты (Зубкова Т.А., Карпачевский Л.О., 2001).

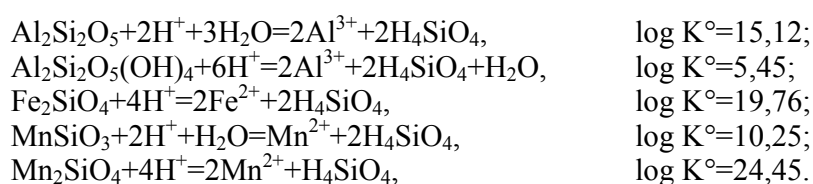
Существует тесная корреляция между содержанием подвижного кремния в почве и поглощением фосфора растениями. Под действием кремния почти наполовину снижается потребность растений в фосфоре за счет лучшего использования этого элемента в растительных организмах. Присутствие кремния в тканях растений способствует превращению минерального фосфора в органические соединения. Нельзя игнорировать и опосредованное влияние кремния на растения через изменения содержа-

ния подвижного фосфора в почве. В частности, силикат-анионы могут вытеснить фосфат-анионы из труднорастворимых фосфатов с образованием соответствующих силикатов (Матыченков В.В., Аммосова Я.М., 1994):



В результате этих процессов происходит переход недоступных растениям почвенных фосфатов в доступные формы, а также предотвращается трансформация фосфора удобрений в недоступные для растений соединения.

Имеются данные о положительном влиянии кремния на поглощение растениями, в частности рисом, азота. Исключение кремния из питательной среды снижает количество поглощаемого корнями азота. В то же время его избыток в питательной среде отрицательно влияет на азотный обмен растений. Под его влиянием возрастает также ассимиляция растениями калия, кальция, магния и бора. В присутствии кремния растения легче переносят избыток марганца, алюминия и железа в питательной среде (Bowen J.E., 1972). О механизме снижения токсического действия этих элементов при взаимодействии с кремнием у исследователей нет единого мнения. Так, A. Okuda и E. Takahashi (1961) полагают, что соединения марганца, алюминия и железа, окисляясь на поверхности корней (кремний, по их мнению, увеличивает их окислительную способность), переходят в труднорастворимые соединения, вследствие чего их дальнейшее поступление в растения ограничивается:



J. Vlamis и D.E. Williams (1967) подавление токсического действия избыточных количеств марганца, алюминия и железа кремнием объясняют тем, что он способствует равномерному распределению соединений этих элементов в листьях растения, предотвращая их скопление в отдельных участках в некротических концентрациях. Увеличение окисляющей способности корней F.N. Ponnampereuma (1964) объясняет тем, что под влиянием кремния у риса расширяется и укрепляется аэренхима в корнях. Уменьшение токсичности ионов алюминия, марганца и железа также может быть обусловлено прочной их адсорбцией на кремнезем. Кремний может вступить в конкуренцию с алюминием, медью, кадмием, стронцием, мышьяком, а также предотвратить их избыточное поступление в растения (Моисеев И.Т., Алексахин Р.М., Рыдкий С.Г., 1969).

Кремний оказывает положительное влияние на транспорт ассимилятов в растениях. Так, Y. Okamoto (1959) экспериментально установил его влияние на перемещение углеводов и протеинов в растениях риса, благодаря чему он накапливается в метелках.

Положительное влияние кремния на растения может быть обусловлено и действием кремниевых удобрений на реакцию среды и водно-

физических свойств почвы. Так, силикат кальция, используемый в качестве кремниевого удобрения, имеет нейтральную реакцию, тем самым способен повысить pH кислых почв. А поликремниевые кислоты способны связывать почвенные частицы, образуя кремниевые мостики между ними. Это, в свою очередь, приводит к повышению агрегатированности, влагоемкости, емкости обмена и буферности легких почв (Matichenkov V.V., Calvert D.V., Snyder G.H. и др., 2000). С помощью кремниевых удобрений можно снизить опасность водной эрозии почв, в результате чего создаются лучшие условия для роста и развития растений. L.D. Norton (1995) данный эффект кремниевых удобрений объясняет увеличением инфильтрации почвы путем коагуляции коллоидов. Помимо всего этого кремниевые удобрения, обладая высокой адсорбционной способностью, могут удерживать в корнеобитаемом слое почвы внесенные минеральные удобрения и тем самым опосредовано через другие факторы могут привести к повышению продуктивности сельскохозяйственных культур.

Одной из важных функций кремния в растении является повышение устойчивости к неблагоприятным условиям среды. Он увеличивает устойчивость растений к поражению радиацией. Наличие его в стеблях риса влияет на механическую прочность и устойчивость к полеганию. P.V. Kaufman, W.C. Bigelow, L.B. Petering и др. (1969) данный эффект объясняют пропитыванием стенки эпидермиса и сосудистых тканей аморфным кремнием. По мнению этих авторов, кремний, локализуясь под кутикулой в виде тонкого слоя кремнийцеллюлозной мембраны, предохраняет растение от излишнего испарения, тем самым снижает интенсивность транспирации. Именно этот механизм отмечают в первую очередь при исследовании влияния кремниевых удобрений на устойчивость растений к заболеваниям и насекомым-вредителям. Именно кремний определяет устойчивость риса к пирикулярриозу, гельминтоспориозу, лептосфере, церкоспориозу, рисовому сверлильщику, рисовой зеленой цикаде, рисовой стеблевой мухе. Сложный органоминеральный комплекс, который кремний образует с компонентами клеточной стенки, устойчив к атакам внеклеточных энзимов грибов и таким образом препятствует проникновению их гиф внутрь клетки (Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я.; 1978). Кроме того, усвоение кремния растениями сопряжено с поглощением натрия и кальция. Поэтому при почвенном засолении растения способны накапливать повышенное количество кремния, что, в свою очередь, увеличивает устойчивость их к засолению.

Кремний способен стимулировать естественные защитные реакции растений на различные стрессы, выполняя тем самым биологически активную роль. Кроме того, этот элемент способствует устойчивости растений, в частности риса, к физиологическим болезням, возникающим при комплексном воздействии пестицидов, тяжелых металлов, сероводорода, анаэробнозиса и возбудителей некоторых грибковых и бактериальных болезней, а также при выращивании на деградированных почвах рисовых полей, при недостатке или избытке элементов минерального питания.

Недостаток кремния задерживает рост и развитие растений, повышает их восприимчивость к болезням и насекомым-вредителям. Исключение его из

питательной среды в период репродуктивной стадии развития приводит к уменьшению урожая и снижению качества продукции. При полном отсутствии в питательной среде кремния нарушается ультраструктура и функции клеточных органелл, что приводит к преждевременной гибели растения.

4.1.2.2.4. Кремний в организме человека и животных

Кремний встречается в организме человека и животных. По мнению А.В. Бгатова (1999) «элемент-изгой» (кремний) в тот исторический период, когда концентрация кальция в древнем океане не достигла необходимого уровня, выполнял многочисленные функции, в т. ч. функцию создания первых в истории опорных скелетных структур у примитивных организмов, пока его не вытеснил более легкий, реакционно-способный кальций. Чтобы проследить смену кремния на кальций, автор приводит несколько примеров. То же самое сделаем и мы. Как известно, наиболее древние в эволюционном плане губки (примитивнейшие из современных организмов) имеют кремниевый скелет, более продвинутой – кремнегоровой, а самые эволюционно продвинутой – кальциевой. Другой пример – из исторически более поздних времен. Самые древние рыбы – хрящевые и ганоидные (в переводе на современный язык – акулы, скаты, осетровые). У более эволюционно продвинутых рыб – костистых – в основе скелета кальций. Наконец о человеке. Биогенетический закон Геккеля гласит, что онтогенез есть краткое повторение филогенеза. Другими словами, каждый живой организм в онтогенезе проходит все эволюционные изменения своих предков. Многочисленными исследованиями показано, что наибольшая концентрация кремния имеет место в зародышах человеческого организма, а к моменту рождения она постепенно снижается. И от рождения до старости у человека соотношение кремния и кальция во всех тканях организма, особенно в соединительных, изменяется в пользу последнего. Высокая же концентрация кальция является причиной многих «болезней цивилизации» – хрупкости костей, разрыва связок.

Необходимость кремния для жизнедеятельности животных и человека экспериментально подтверждена тщательным изучением питания крыс с использованием различных диет (Москалев Ю.И., 1985). Масса тела заметно увеличивается при добавлении к их рациону 50 мг/100 г метасиликата натрия. Цыплятам и крысам кремний необходим для роста и развития скелета. Недостаток этого элемента приводит к нарушениям структуры костей и соединительной ткани. Кремний присутствует в тех участках кости, где происходит активная кальцинация, например, в остеообластях. С возрастом концентрация этого элемента в соединительной ткани снижается, и это одна из причин развития атеросклероза.

По данным Ю.И. Москалева (1985), кремний участвует в реакциях сшивки углеводов и находится в живых организмах в форме кремниевой кислоты. У людей богатейшим источником кремния оказалась гиалуроновая кислота пуповины, в одном грамме которой содержится 1,53 мг свободного и 0,36 мг связанного кремния. Большие количества этого элемента (10,5–40,0 % SiO_2 на золу) обнаружены в перьях птиц (Войнар А.И., 1960). В организме человека максимальное содержание кремния отмечено

в лимфатических узлах корней легких, хрусталике глаза, гладких мышцах кишечника и желудка, поджелудочной железе (Осипов В.А., 1990).

По данным Дж. Эмсли (1993), кремния в мышечной ткани содержится $(1-2) \cdot 10^{-2} \%$, костной ткани – $17 \cdot 10^{-2} \%$, крови – 3,9 мг/л. Около 60 % этого элемента, находящегося в крови человека, химически связано с белками, 30 % – с липидами, 10 % представляют собой водорастворимые соединения (Осипов В.А., 1990).

В организм человека и животных кремний поступает с пищей и воздухом. Человек ежедневно потребляет от 18 до 1200 мг кремния. Выводится кремний из организма преимущественно с калом, мочой – относительно небольшие количества – 6–23 мг/л (Андрианов К.А., 1968). Травоядные животные выделяют кремния в 10–30 раз больше, чем плотоядные.

4.1.2.2.5. Роль кремния в происхождении жизни на Земле

Кремнию отводится исключительно важная роль в биогенезе. Анализ различных гипотез возникновения жизни на Земле позволяет оставить за кремнием важную роль в биопозе. По мнению А.И. Опарина (1957), живая материя образовалась в неживой природе абиогенным путем в первичном океане. Если согласиться с этой гипотезой, то сразу же возникает вопрос, как создавались сложные органические молекулы в морской воде, где концентрации исходных веществ были ничтожно малы. Исследование адсорбционной способности природных минералов дало возможность предположить, что необходимая концентрация реагентов могла создаваться на поверхности минеральных частиц, в первую очередь, силикатов и кремнезема, которые адсорбировали из разбавленного водного раствора органические вещества и одновременно катализировали их дальнейшие превращения.

Концентрация органических веществ в первобытных водоемах должна была быть весьма высокой, чтобы в ней смогли возникнуть коацерваты, микросферы или какие-либо другие предбиологические образования. Причем, созидательное и разрушающее действие ультрафиолета и очень высокой радиации позволяли накопиться лишь определенной концентрации органических веществ, далекой от первичного «бульона» древнего Океана. Препятствовали его образованию и фильтрация органических веществ в подземные воды, захоронение их в иловых отложениях и выносы на берег (Величко И.М., 1989).

Решающую роль в концентрировании органических веществ, т. е. в формировании предбиологических систем, могла сыграть глина – мелкодисперсная фракция осадочных пород, образуемая в основном из полевого шпата при разрушении и выветривании гранитов (Бернал Дж., 1969). Глина образуется на кристаллической решетке, построенной из атомов кремния, кислорода, алюминия и водорода, накапливающихся отдельными слоями. В целом, мельчайшие частицы глины и гумуса имеют листовую структуру, пластинки которых отрицательно заряжены и среди них ориентированы катионы и молекулы воды. Их ориентация и расположение относительно друг друга обусловлены самыми минимальными неровностями поверхностей (дефектами) и вариациями в строении кристаллических решеток и пластинок. По мере роста кристаллов возникают искажения решетки, – например, если место кремния там займет алюминий.

Немецкий химик А. Вейсс (цит. по: Величко И.М., 1989) предполагает, что подобные искажения несут информацию в форме распределения электрических зарядов атомов, причем эта информация копируется последующими слоями. О том, что в дефектах структуры глины накапливается энергия из окружающей среды, причем, впоследствии она освобождается, сообщает Л. Койн (цит. по: Величко И.М., 1989). Согласно ее данным, в дефектах пластинок глины концентрируется избыток энергии, который впоследствии может освобождаться. Такая миграция энергии инициирует многие эндо- и экзотермические реакции. Адсорбция аминокислот и пептидов происходит тоже не беспорядочно, а соответственно расположению катионов. Так осуществляется «самосборка» структуры органо-минеральных образований, в которых поверхность глинистых частиц выступает в роли первичного, самого примитивного «кода» или шаблона. Чередование аминокислотных остатков в абиогенно синтезированных полипептидах в основном подчиняется этому «коду». По мнению Л. Койн, такие свойства глины могли бы содействовать реакциям, в которых образовались первичные органические молекулы. Если же рассматривать данный вопрос шире, то эти свойства глины свидетельствуют также в поддержку теории, согласно которой глина – это «система протожизни».

До настоящего времени продолжает оставаться открытым вопрос: будет ли достаточно запасенной энергии и уровня ее высвобождения для образования органических молекул и непрерывающегося поддержания протожизни? Можно предполагать, что если органические молекулы при этом образуются, то структура глины работает в качестве «шаблона» для воспроизведения этих молекул до тех пор, пока одна из молекул не «отскочит» и не начнет воспроизводить сама себя. Из этих органических молекул и образуется ДНК для передачи наследственной информации (Величко И.М., 1989).

О том, что именно на глинистых минералах могли протекать самопроизвольные процессы хроматографического разделения органических молекул, давших начало возникновению жизни на Земле, сообщает и Дж. Бернал (1964). В частности, он предположил, что коллоидные силикаты, вероятно, играли каталитическую роль в процессах формирования сложных органических молекул из простых молекул. Он допускал также, что первоначальная, до возникновения жизни, атмосфера Земли должна была состоять из таких водородных соединений, как метан, аммиак, сероводород и водяные пары. С. Мюллер (1935) считал, что аминокислоты могли образовываться из метана, азота и водяного пара под влиянием электрических разрядов, поэтому в атмосфере Земли в то время могли существовать разнообразные органические соединения. Дж. Бернал (1964) высказал предположение, что обогащение простых органических молекул могло происходить при их адсорбции на коллоидных глинистых минералах, имеющих очень большое значение удельной поверхности и сродство по отношению к органическим веществам. Согласно Дж. Берналу (1964), вначале могло происходить формирование асимметричных молекул, которые характерны для живых организмов. Это могло осуществляться путем более предпочтительной попарной адсорбции асимметричных молекул на поверхности кварца – единственного общеизвестного минерала, обладающего асимметричной структурой.

По мнению М.Г. Воронкова, Г.И. Зелчана и Э.Я. Лукевица (1978), при протекании на глинистых минералах самопроизвольных процессов хроматографического разделения органических молекул создавались сложные и обширные слои со значительной дифференциацией и сегретацией веществ, что является логической необходимостью для возникновения жизни. Как следует из сводки, подготовленной этими учеными, силикаты легко адсорбируют различные органические соединения – от спиртов, гликолей, аминов и аминокислот до сахаров и нуклеиновых кислот. На силикагеле хорошо адсорбируются также витамины и липиды. Высокая способность силикагеля и силикатов сорбировать аминокислоты, углеводы и другие природные соединения указывает на важную роль кремния не только в возникновении, но и в развитии жизни земных протоорганизмов.

Особый интерес для решения проблемы зарождения жизни на Земле представляют исследования специфически адсорбирующих силикагелей. В частности, В.В. Патрикеев (1968) показал, что силикагель, образовавшийся в присутствии органического вещества, после удаления последнего приобретает повышенную избирательную адсорбционную способность по отношению к этому веществу, т. е. в отличие от других встречающихся в природе неорганических гелей обладает «памятью», как ее понимают в кибернетике. Суть этого явления обычно объясняют «отпечатками», «матрицами», оставляемыми на поверхности силикагеля молекулами органического вещества-«формирователя», геометрическая форма которых соответствует форме молекул последнего. Способность гелей кремниекислоты приобретать «память» могла сыграть существенную роль в процессе образования живой материи. Причем, важно и то, что «закодированный» силикагель сохраняет свою «память» в жестких условиях, при которых сами органические молекулы разрушаются. В археозое жесткое излучение Солнца, интенсивная вулканическая деятельность, повышенная активность космических лучей могли разрушать сорбированные органические вещества. Не менее важную роль в этих процессах играла и повышенная радиоактивность на ранних стадиях развития земной коры. Она была настолько высокой, что, по образному выражению А.Ю. Шуколюкова (1972), в различных районах Земли (в частности, на Африканском континенте) возникали «природные атомные реакторы». Однако, после разрушения сорбированных органических веществ оставшиеся их реплики, или матрицы, на силикагеле были способны возобновить с помощью адсорбции прежнюю комбинацию молекул, что действительно могло быть одним из факторов, направляющих эволюцию органического вещества в сторону образования все более сложных соединений. Таким образом, соединения кремния играют огромную роль в процессах зарождения жизни и далее – в ее сохранении.

Наиболее древними ископаемыми остатками живых организмов на Земле являются синезеленые водоросли (*Cyanophyta*), обнаруженные в шерте (микросталлическом кремнеземе), открытые Е. Баргхорном и С. Тайлером (1965) и в дальнейшем изученные многими исследователями. Эти микроскопические биологические формы были тесно связаны с растворимым и коллоидным кремнеземом, поскольку первоначально они ук-

реплялись в силикагеле. Такие микроорганизмы, по мнению Р. Айлера (1982), возникли 3,5 млрд. лет назад, – всего лишь через 1 млрд. лет после образования планеты Земля и задолго до формирования многоклеточных биологических форм, быстро размножившихся 0,6 млрд. лет назад. Именно в течение этого интервала времени, составившего 3 млрд. лет, синезеленые водоросли, как полагают ученые, и превратили исходную восстановительную атмосферу Земли в атмосферу окислительную в результате интенсивного выделения кислорода при фотосинтезе.

Еще нет достаточных доказательств того, что кремнезем – одно из необходимых веществ, принимающих участие в метаболизме синезеленых водорослей, но по крайней мере один из типов таких водорослей, по наблюдениям Р. Айлера (1982), неплохо растет в концентрированных 30 %-ных золях коллоидного кремнезема. Было обнаружено, что на хорошо промытых клеточных оболочках имеется адсорбированный коллоидный кремнезем. Представляют интерес и результаты исследований Дж. Олера и Дж. Шопфа (1971) по фоссилизации синезеленых водорослей в силикагеле. Водоросли суспендировали в концентрированном коллоидном кремнеземе, переводили в гель кремнезема и затем подвергали автоклавной обработке при достаточно высокой температуре с целью превращения геля в микрокристаллический кварц. В результате получалась весьма похожая на шерт масса, содержащая внедренные в нее водоросли, подобные тем, которые были найдены в древних окаменевших образцах. Эти и ряд других исследований в данном направлении в какой-то степени подтверждают принципиальную возможность участия кремнезема в метаболизме древнейших на Земле живых организмов – синезеленых водорослей (Айлер Р., 1982).

Здесь уместно обратить внимание, что и по мнению древних, основой жизни на Земле была глина. Упоминания о том, что мертвую глину оживил «дыханьем жизни» тот или иной верховный бог-созидатель, можно встретить во многих мифах Вавилона, Шумера и Месопотамии, Древнего Египта и античной Греции, древнейших цивилизаций Африки, Азии, Океании и американского континента («Мифы народов мира», 1987).

Примечательно, что, согласно мифам, древние боги создавали первых людей на Земле из самых разнообразных материалов: дерева, костей животных, камней, орехов. Но наибольшее количество мифов свидетельствуют о создании человека именно из глины (варианты: из земли, грязи, «праха»). Так, в ирокезском мифе индейцев Северной Америки бог Йоскеха лепит первых людей из глины, сверяясь по своему отражению в воде. В мифе индейцев кахуилла один из богов – Мукал, вынувший из своего сердца черную землю, создает затем тела людей из черной грязи, а другое божество – Темайауит, вынувший из своего сердца белую землю, неудачно лепит из белой грязи людей с животами с двух сторон, с глазами по обеим сторонам головы (мотив создания из глины «неудачных» людей имеется и в других мифологиях, например, в одном из шумерских мифов, где боги Энки и Нинмах сначала лепят из глины подземного мирового океана «удачных» людей, а затем, захмелев, создают уродов). В наиболее раннем варианте этого мифа бог вод Энки призывает на помощь «формовщиков» – гончаров, которые должны сгустить глину, взятую богиней-прародительницей Намму над бездной.

По вавилоно-ассирийской мифологии, божества Мардук и Эйя делают людей из глины, смешанной с кровью убитого ими чудовища Кингу. Сотворение людей из глины или земли известно и в египетской мифологии (бог плодородия Хнум лепит людей на гончарном круге), греческой мифологии (Прометей делает их из глины), в алтайских мифах (Ульгень создает первых людей из глины и камыша), в мифологии африканских догонов (верховное божество Амма делает из сырой глины первую человеческую пару), а также в мифах Полинезии.

Согласно христианской традиции, Бог-отец творит первого человека – Адама – из «праха земного» (по более ранней мифологии иудаизма – бог Яхве лепит человеческую фигуру из красной глины): «И создал Господь Бог человека из праха земного и вдунул в лице его дыхание жизни, и стал человек душою живою» (Библия. Бытие, 2; 7). К образу Адама близок и Голем (евр. *golem* – «комок», «неоформленное») – в древнееврейских фольклорных преданиях, связанных с влиянием каббалы, – оживляемый магическими средствами огромный глиняный великан, немое существо без души, – в отличие от Адама, в которого «вдохнули» жизнь. Представляет интерес тот факт, что и у мусульман Адам (*Adam*) – также первый человек на Земле, соответствующий своему библейскому тезке. По одной из версий, Аллах создал Адама из глины (Коран. Сура 7; 11); по другой – из «праха земного» (Коран. Сура 3; 59). Оригинальны мотивы, связывающие мусульманского Адама с Аравией: глину или «прах» для создания его тела брали из Мекки или Йемена. После изгнания Адама из рая, с неба ему был послан священный черный камень, для которого Адам построил Каабу – место поклонения всех мусульман.

Миф о создании человека из земли («праха», глины) в индоевропейской мифологии, как и в семитской, сказался и в эпитете человека – «земной» (существует несомненная связь между латинскими словами *homo* – «человек» и *humus* – «земля»). В более редких случаях «материалом» для создания человека служат нерасчлененные, первоначально двуполые существа. Так, в антропогонических мифах австралийского племени аранда первые люди на Земле были созданы двумя божествами – Унгамбикулами, разделившими каменным ножом сросшиеся вместе сгустки-комки. Эти комки, оставшиеся на дне высохшего первобытного океана (! – Авт.), представляли собой бесформенные шары, в которых только угадывались зачатки частей тела человека, и потребовалось своего рода «хирургическое вмешательство», чтобы отделить женские части от мужских.

В отечественной и зарубежной научно-популярной и научно-фантастической литературе также довольно часто встречаются высказывания, утверждающие, что основой живой материи во Вселенной могут быть именно соединения кремния. Вспомним, например, рассказ Н.А. Морозова «Эры жизни», включенный в сборник «На границе неизвестного» (1910). Перед нами встают впечатляющие картины из далекого прошлого, когда на раскаленной Земле бушевал океан расплавленного кварца, в атмосфере сгущались кварцевые облака, а на суше, состоящей из глин и карбидов алюминия, обитали человекоподобные существа, в жилах которых текла кровь из расплавленного кварца. С этим рассказом

перекликается стихотворение американского химика Э. Хендрика «Кремниевый человек» (1917), который мы приводим в переводе Е.П. Михеева:

В догоревшем камине, на тлеющих углях
Я увидел совсем необычного
Человека с основой из кремния.
Он вопил, как в агонии: «Больше огня! Я замерзну, умру!»

Я бросился к дровам,
Схватил орешник и сосну,
Швырнул в камин их, и тогда
Сменился стоном вопль:

«Я Джон Силикон, –
Простонал человек, –
Я создан так, что кремний
Во мне повсюду вместо углерода.

И мускулы, и нервы,
И мое сердце это подтверждают:
Во мне из кремния все создано точь-в-точь,
Как создано у вас из углерода.

Мы одинаковы во всем другом.
(Больше огня! Взвейся, пламя над углями!)
Различны у нас
Лишь основы молекул.

У вас органика все то,
Что углерод содержит как основу
И связанные с ним другие элементы,
У нас же эти элементы объединяет кремний.

В вашей негодной, холодной среде
Мы замерзаем, становимся камнями
И оживаем лишь тогда,
Где вы сгорели с шипеньем...».

Чудо-кремниевый человек
(Как золото блестел огонь!)
Страдальцем выглядел,
Я виски дал, чтоб холод побороть.

Пшеничное понравилось ему,
Он мне сказал, что ощутил впервые
Едва заметный жгучий вкус на языке.
Тут, ради шутки, он

Надумал получить силикоалкоголь
Заменой кремнием всех углеродов спирта,
И огненные свойства предвкушая, сказал,
Что это будет настоящий адский ржаной первач...

Читая эти строки («Я создан так, что кремний во мне повсюду вместо углерода...»), нельзя не вспомнить мечту Фридриха Велера (1851) открыть новую область органической химии, основным элементом которой был бы не углерод, а кремний. В 30-х гг. XX столетия и Фредерик Киппинг также хотел заменить углерод кремнием в родственных типах органических соединений и узнать, как вели бы себя такие производные соединения (Рохов Е.Д., 1990). Позже эти полуфантастические мечты получили практическое воплощение в

создании кремнийорганических полимеров, широком применении кремний-замещенных красителей, парфюмерных средств и лекарств.

Вопросы о возможности кремниевой жизни затрагиваются и в современной научно-популярной литературе. В качестве примеров можно привести роман А. Меерова «Сиреневый кристалл» (1965), в котором описываются живые существа, организм которых построен на основе соединений кремния, а также повесть А. Днепрова «Глиняный бог» (1963), рассказывающий об опытах ученых по превращению людей, животных, растений в кремнийорганические существа. При всей фантастичности этих сюжетов, тем не менее, принципиальная возможность существования во Вселенной кремнийорганических живых существ отнюдь не лишена научного обоснования (Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я., 1978).

...Но проблема причастности кремния к зарождению жизни на Земле и, в частности, к происхождению и развитию растительного мира, волнует не только писателей-фантастов, но и ученых. Так, известный американский химик Е.Д. Рохов (1990) подчеркивал, что «...живые организмы не индифферентны к кремнию: растениям и низшим животным кремний необходим для роста и строения».

Ярким носителем начал кремниевости является рис, у которого кремний присутствует практически во всех тканях растения (Алешин Н.Е., 1985; 1996). Этот элемент обнаружен в значительных количествах в высокоочищенных препаратах нуклеиновых кислот, а также в митохондриях, пластидах и других органоидах клетки. Высокая потенциальная продуктивность риса по сравнению с иными злаками связана с более активным использованием кремния в биоэнергетических процессах, протекающих в РНК, ДНК и митохондриях.

Именно рис, как и другие кремнефилы, – это недостающее промежуточное звено в молекулярно-биологической эволюции на Земле. По мнению Е.П. Алешина и Н.Е. Алешина (1993), полученные ими результаты подкрепляют минеральную теорию происхождения жизни на Земле. Схематично ход эволюции живого, в соответствии с этой теорией, представляется следующим рядом: 1) «глиняные» организмы – 2) «глиняные» организмы, имеющие в качестве стабилизирующего фактора первичные НК – 3) организмы с молекулярно-биологическим аппаратом на основе НК, имеющие «глиняный» цитоскелет – 4) организмы, молекулярно-биологический аппарат которых построен из НК, обогащенных следами «глиняных» генов – 5) обычные организмы.

Проблема происхождения жизни на Земле и, в частности, роли кремния в этом процессе, – один из самых сложных вопросов современной науки. Его пока нельзя решить ни с помощью моделирования, ни на основе палеонтологических и палеогеографических данных. Тем не менее, есть основания надеяться, что дальнейшие исследования в этом направлении внесут окончательную ясность в решении данной проблемы. Первые обнадеживающие результаты, подтверждающие несомненную роль кремнезема в формировании предбиологических систем и зарождении жизни в первичном «бульоне» древнейших земных морей, как видно из приведенных выше данных, уже имеются.

4.1.2.3. Фосфор

Единственным существенным и общим признаком всех почвенных образований, отличающим их от материнских пород, будет концентрация в почвенных образованиях под влиянием воздействия на материнскую породу биологических элементов почвообразования тех веществ, которые являются необходимыми элементами зольной и азотной пищи растений и в наиболее яркой и выраженной форме – фосфора.

В.Р. Вильямс, 1926

Фосфор является одним из важнейших биогенных элементов и относится к ключевым элементам в биосфере, поскольку его электронные структуры обеспечивают быстрое образование и разрушение химических связей с биологическими молекулами. Такая химическая стабильность объясняет его активность как «энергетического челнока», а также его ключевое положение в знаменитой биомолекуле ДНК.

**Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова,
И.Н. Лозановская, 2002**

4.1.2.3.1. Химия и история открытия фосфора

Фосфор – химический элемент V группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 15 и атомной массой 30,97376; неметалл. Природный фосфор состоит из одного стабильного изотопа ^{31}P . Получено шесть искусственных радиоактивных изотопов: ^{28}P , ^{29}P , ^{30}P , ^{32}P , ^{33}P и ^{34}P с периодом полураспада соответственно 6,27 с, 4,45 с, 2,55 мин, 14,22 сут., 25 сут. и 12,5 с. Наибольшее значение имеет ^{32}P , обладающий значительной энергией β -излучения и применяемый в химических и биохимических исследованиях в качестве меченого атома.

Электронная структура атома фосфора: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; атомный радиус 93 (белый фосфор), 115 (красный фосфор), ионный: P^{3+} – 44, ковалентный – 110, вандерваальсов – 190 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,19, по Оллреду 2,06; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,80, по Клементи 4,89, по Фрезе-Фишеру 5,28 (Эмсли Дж., 1993).

Согласно изысканиям французского историка Ф. Гёфера, арабские алхимики еще в XII в. получали фосфор при перегонке с песком и углем сухого остатка от выпаривания мочи. В XVII в. термин «фосфор» применялся вообще по отношению к телам, способным светиться в темноте. Такое сравнение бытовало и в более поздние времена. Приведем отрывок из книги Артура Конан-Дойла «Собака Баскервиль»: «...Да! Это была собака, огромная, черная, как смоль. Но такой собаки еще никто из нас, смертных, не видывал. Из ее отверстой пасти вырывалось пламя, глаза метали искры, по морде и загривку переливался мерцающий огонь. Ни в чьем воспаленном мозгу не могло возникнуть видение более страшное, более омерзительное, чем это адское существо, выскочившее на нас из тумана... Страшный пес, величиной с молодую львицу. Его огромная пасть все еще светилась голубоватым пламенем, глубоко сидящие дикие глаза были обведены огненными кругами. Я дотронулся до этой светящейся головы и, отняв руку, увидел, что мои пальцы тоже засветились в темноте. Фосфор – сказал я».

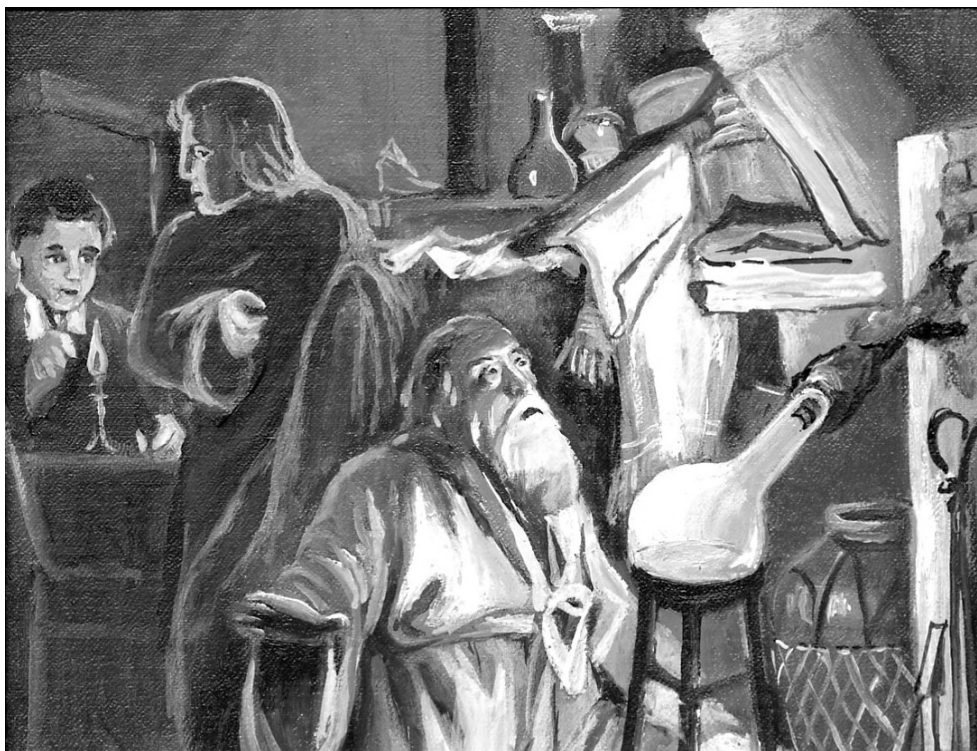


Рис. 44. Неземной «холодный огонь». Алхимик Х. Бранд открывает фосфор в 1669 г.

Но все же общепринятой датой открытия фосфора считается 1669 г., когда немецкий торговец Хенинг Бранд получил его подобным же образом, как и арабские алхимики XII в. История «переоткрытия» была необычайной и даже несколько забавной. Более 300 лет назад Х. Бранд в поисках «эликсира жизни» или «философского камня», с помощью которых старики молодеют, больные выздоравливают, а неблагородные металлы превращаются в золото, стал отыскивать первичную материю в различных соединениях. В круг его исследований попала и человеческая моча. Х. Бранд выпарил ее до сиропообразной консистенции, затем перегнал и получил жидкость красного цвета, которую он назвал уринным маслом. Перегнав эту жидкость еще раз, он обнаружил на дне реторты черный осадок. После долгого прокаливания остаток переходил в белое светящееся вещество, осевшее на стенках колбы-приемника. Правда, kaltes Feuer (холодный огонь), или «мой огонь», как Х. Бранд его называл, не превращал свинец в золото и не изменял облика старых людей, но то, что полученное вещество светилось без подогрева, было необычно и ново (Диогенов Г.Г., 1977).

Английский художник Йозеф Райт (1771) из Дерби запечатлел это мгновение на своей картине (рис. 44), которую стоит описать...

Под средневековыми монастырскими сводами находится лаборатория алхимика. Она заполнена полками, глиняными сосудами, посудой, химикалиями. Кругом лежат раскрытые алхимические писания. В середине помещения находится печь, сложенная из глиняных кирпичей; она соединена со

стеклянными колбами. Все вместе представляет собой перегонную установку. В глубине два подмастерья прервали свою работу. Алхимик упал на колени, преисполненный почтения, заклинаясь протянув руку: в приборе для перегонки только что появились светящиеся пары, распространяющие неземной свет. Не это ли столь желанный философский камень, великий эликсир? Сохранить в тайне новое вещество ему не удалось. И открыл эту тайну он сам. Не получив золота из неблагородных металлов, Х. Бранд решил заняться продажей нового диковинного вещества, стараясь при этом не сообщать никому способ его приготовления. Но и это не удалось.

Фосфор, как только стал известен широкому кругу, сразу же привлек к себе внимание Г. Лейбница, И. Крафта, И. Кункеля, Р. Бойля, Х. Гюйгенса и других европейских ученых. И. Кункель, бывший в то время придворным алхимиком у саксонского курфюрста, направил в Гамбург своего помощника И. Крафта с целью выведать у Х. Бранда секрет приготовления фосфора. И. Крафт купил этот секрет за 200 талеров, но к И. Кункелю способ приготовления фосфора так и не попал. И. Крафт решил монопольно пользоваться правом получения нового вещества и отправился в путешествие по Европе, удивляя знатных особ свечением вещества, доселе невиданного. И. Кункель попытался самостоятельно получить фосфор и в результате долгой работы смог наконец-то выделить новый элемент (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980). В 1680 г. независимо от предшественников новый элемент был получен знаменитым английским физиком и химиком Робертом Бойлем. Но вскоре он умер, а его ученик А. Ганквиц изменил чистой науке и вновь, возродил «фосфорную спекуляцию». Лишь в 1743 г. А. Маргграф отыскал более совершенный способ получения фосфора и опубликовал свои данные для всеобщего сведения. Это событие положило конец брандовскому «бизнесу» и послужило началом серьезного изучения фосфора и его соединений (Диогенов Г.Г., 1977).

Фосфор имеет несколько аллотропных модификаций – белый, красный, черный, коричневый, фиолетовый. Известен также фосфор в газообразном и жидком состояниях. Атомы фосфора объединяются в двухатомные (P_2), четырехатомные (P_4) и полимерные молекулы. Наиболее стабильны при нормальных условиях полимерные молекулы, содержащие длинные цепи связанных между собой P_4 -тетраэдров. Фосфор имеет три неспаренных электрона на внешней 3p-орбитали, способных к образованию химических связей. Он может быть трехвалентным и пентавалентным, используя только три или все пять электронов внешней оболочки для образования общих электронных пар с другими атомами. В огромном большинстве соединений фосфор образует три, четыре или пять ковалентных связей с другими атомами, среди них четырехкоординированные соединения – наиболее многочисленные и наиболее важные для биохимической активности клетки. Также известно небольшое число одно-, двух- и шестикоординированных соединений этого элемента. Атом фосфора также может образовывать непосредственные химические связи с десятью соседними атомами. Из всех аллотропных модификаций этого элемента наибольшей химической активностью обладает белый фосфор (Корбридж Д., 1982).

Единственным фосфорсодержащим фрагментом биомолекул является тетраэдрическая ортофосфорная группа – PO_4 . При pH, характерных для внутриклеточной среды, ортофосфорная кислота существует в виде H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} -ионов. Именно из этих неорганических анионов заимствуется фосфор, входящий в биомолекулы. Гидроортофосфат-ион HPO_4^{2-} и дигидроортофосфат-ион H_2PO_4^- образуют достаточно устойчивые и одновременно химические реакционноспособные формы фосфора. При вхождении в структуру биомолекул фрагменты ортофосфорной кислоты играют и структурообразующую роль, и обеспечивают высокую реакционную способность фосфорсодержащих биоактивных соединений. Основные биохимически важные свойства ортофосфатного тетраэдра, проявляемые им в биомолекулах, по Д.А. Князеву и С.Н. Смарыгину (1990), таковы:

1) подобно катионам аммония, образующим положительный полюс биомолекул, ортофосфат-ион образует в них отрицательный полюс, который обладает гидрофильностью и придает несущим его биомолекулам растворимость в воде;

2) ортофосфат образует сложноэфирные связи $\text{C}-\text{O}-\text{PO}_3$ и $\text{C}-\text{O}-\text{PO}_2-\text{O}-\text{C}$, в которых играет роли концевой или соединяющей структурных групп. Поскольку связи $\text{P}-\text{O}$ в этих группах не являются одинаковыми, осевое вращение вокруг них затруднено. Это делает ортофосфатную группу довольно жестким структурным фрагментом биомолекул;

3) сложноэфирные связи ортофосфорной кислоты являются высокоэнергетическими, макроэргичными. Реакции, в которых такие связи образуются, являются способом запасаения энергии в клетке. Эта энергия может быть освобождена в реакциях гидролиза, которые и используются в биохимических процессах для проведения стадий, характеризующихся $\Delta G > 0$. Энергия, запасенная в макроэргичных сложноэфирных связях $\text{P}-\text{O}$, используется в клетке направленно, без рассеивания, что обусловлено способностью ортофосфатного тетраэдра к образованию координационных связей;

4) неорганические гидроортофосфат- и пирофосфат-ионы, а также ортофосфатные группы, входящие в состав практически любых биомолекул, могут координироваться двухзарядными катионами Me^{2+} . Ортофосфатная группа может координировать катионы двумя своими кислородными атомами с образованием хелатного цикла из четырех звеньев-связей;

5) при координации катионов происходит смещение электронной плотности донорных атомов ортофосфатной группы. Это уменьшает отталкивание между отрицательно заряженной ортофосфатной группой и несущим эффективный отрицательный заряд атомом кислорода или азота каких-либо лигандов. В результате с атомом фосфора может образоваться пятая связь $\text{P}-\text{O}$ или $\text{P}-\text{N}$ и вместе с ней неустойчивый переходный комплекс с пятью связями атома фосфора, с sp^3d -гибридизацией орбиталей атома фосфора, как у PF_5 . Подобные переходные комплексы играют очень большую роль в направленном использовании энергии сложноэфирных связей;

6) общий источник энергии, приводящий в движение все молекулярные механизмы клетки, – это клеточное дыхание, сводящееся к окислению липидов (жиров) и сахаров кислородом. Окисление этих веществ до CO_2 и H_2O расчленено на огромное число стадий, что предотвращает по-

тери энергии и исключает непродуктивную передачу энергии водной среде клетки. Процессы окисления представляют собой окислительное дробление липидов, полисахаридов и, что еще важнее, дробление небольших молекул типа глюкозы. В длинных последовательностях элементарных стадий дробления огромную роль играют стадии фосфорилирования, т. е. присоединения фосфатного тетраэдра. Реакции фосфорилирования осуществляются в клетке специальными ферментами – киназами и фосфоорилазами. Эти ферменты переносят и присоединяют ортофосфорную группу в точке дробления молекулы. Их активные центры действуют по принципу образования неустойчивого переходного комплекса с пятью связями P--O. Образование этих комплексов стимулируется предварительно протекающим возникновением донорно-акцепторных связей между кислородными атомами ортофосфатной группы и двухзарядными катионами.

4.1.2.3.2. Распространение фосфора в природе

По распространенности в литосфере фосфор занимает 13-е место среди всех элементов; кларк его в земной коре равен 0,08, почве – 0,08, морской воде – $5 \cdot 10^{-6}$, растениях – 0,07, животных – 0,95 % (Виноградов А.П., 1957). В средних горных породах фосфора содержится $1,6 \cdot 10^{-1}$ %, в основных породах – $1,4 \cdot 10^{-1}$, в гранитах и других кислых изверженных породах – $7 \cdot 10^{-2}$, в ультраосновных породах (мантии) – $1,7 \cdot 10^{-2}$, в осадочных горных породах его количество колеблется от $1,7 \cdot 10^{-2}$ (песчаники) до $4 \cdot 10^{-2}$ % (карбонатные породы). Фосфор принимает участие в магматических процессах и энергично мигрирует в биосфере (Чернов Н.Н., 1974). Существует около 200 минералов, имеющих в своем составе фосфор. Главнейшие из них: фторапатит – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, гидроксилапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с примесями. Реже встречаются вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, монацит $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$, амблигонит $\text{LaAl}(\text{PO}_4)\text{F}$, трифилит $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ и еще реже ксенотим YPO_4 и торбернит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Минералы фосфора делятся на первичные и вторичные. Из первичных – особенно распространены апатиты, часто встречающиеся среди пород магматического происхождения. Эти минералы образовались в момент становления земной коры. В отличие от апатитов, фосфориты залегают среди пород осадочного происхождения, образовавшихся в результате отмирания живых существ. Это вторичные минералы. В виде фосфидов железа, кобальта, никеля фосфор встречается в метеоритах (Диогенов Г.Г., 1977).

Валовое содержание фосфора в почвах колеблется от 0,1 до 1,0 %, но чаще 0,1-0,3 %. Ведущим фактором, определяющим запасы фосфора в почве, является его содержание в материнской породе (Простаков П.Е., Носов П.В., 1964). Почвы северной зоны и средней полосы Европейской части России беднее фосфором, чем почвы южной зоны (Панников В.Д., Минеев В.Г., 1987). По данным Д.А. Коренькова (1980), валовое содержание фосфора в пахотном горизонте дерново-подзолистых почв колеблется в пределах 0,02-0,05 % на песчаных и супесчаных разновидностях и 0,08-0,13 % – на суглинистых и глинистых, каштановые и бурые почвы содержат его 0,06-0,20 %. Богаче валовым фосфором черноземы, содержащие 0,2-0,3 %. Однако соединения фосфора черноземов слабоподвижны и малодоступны

растениям, и поэтому получение высоких и устойчивых урожаев невозможно без применения фосфорных удобрений (Простаков П.Е., Носов П.В., 1964).

Распределение фосфора по профилю почвы неравномерное. Отмечается уменьшение его общего количества и подвижных соединений от пахотного горизонта к подпахотному (Дмитренко П.А., 1935). И.В. Мосолов (1979) объясняет это деятельностью растений, перекачивающих корнями соединения фосфорной кислоты в верхние слои почвы, где они частично оставляют их при отмирании.

Фосфор в почвах встречается почти исключительно в виде ортофосфатов, в которых центральный атом фосфора окружен четырьмя связанными с ним атомами кислорода. Почвенные фосфаты – это производные фосфорной кислоты H_3PO_4 (Блэк К.А., 1973). Соединения этого элемента в почвах необычайно разнообразны; их геохимическая подвижность и агрохимическое значение сильно варьируют. К характерным свойствам почвенных фосфатов относятся очень низкая растворимость фосфорных минералов и прочная связь фосфатов с поверхностью частиц, что обуславливает их низкую концентрацию в почвенном растворе.

Единая точка зрения по формам фосфора в почве у агрохимиков и почвоведов отсутствует. Так, Л.М. Томпсон и Ф.Р. Троу (1982) указывают лишь на две формы: минеральную и органическую. Аналогичный подход у К.А. Блэка (1973) и Д. Роуэлла (1998). «Почвенные фосфаты, – пишет К.А. Блэк (1973), – можно разделить на две большие категории – органические и неорганические. В неорганических формах от одного до трех ионов водорода фосфорной кислоты замещены катионами металлов. В органических формах один или больше ионов водорода фосфорной кислоты бывают заняты в эфирной связи; оставшиеся же ионы водорода частично или полностью замещены катионами металлов». Д. Роуэлл (1998) ограничивается еще более скупой фразой: «Фосфор присутствует в почве, как в виде неорганического фосфата, так и в виде компонента органического вещества почвы». Имеются и более дифференцированные подходы к формам фосфора в почве. Так, Э. Рассел (1955) выделяет четыре группы соединений фосфора в почве: 1) неорганические минералы, содержащие фосфор в качестве неотъемлемой части своей структуры. Наиболее распространены апатиты $Ca(OH)_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$ и фторапатиты, в которых фтористые соединения замещают гидроксильную группу, но при некоторых условиях встречаются также фосфаты железа; 2) нерастворимые фосфаты кальция, образующиеся при внесении в почву растворимых фосфатов. Встречается дикальцийфосфат $CaH(PO_4)$, трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$ и октофосфат $Ca_4H(PO_4)_3$, который может быть промежуточным продуктом превращения дикальцийфосфата в апатит; 3) фосфаты, удерживаемые на поверхности гидратов окисей железа и, возможно, алюминия. Между этой группой и минералами фосфатов железа и алюминия нет четкого разграничения, т. к. при некоторых условиях эти комплексы, возможно, кристаллизуются, образуя новые минералы. Фосфаты также могут быть удержаны на поверхности глинистых частиц не только с помощью этих гидроокисей; 4) фосфор органических соединений – таких, как фитин и другие инозитные соединения фосфора, нуклеиновая кислота и ее производные, соединения, входящие в со-

став почвенного перегноя, частично разложившиеся ткани растений и ткани корней живых растений и почвенного бионаселения. Д.Н. Прянишников (1965) разделял фосфор почвы по степени растворимости на легко-, т. е. водорастворимые (а), средне-, т. е. цитраторастворимые (б) и труднорастворимые (в) формы. Распределение этих форм фосфора в разных типах почв показано на рисунке 45 (Прянишников Д.Н., 1965).

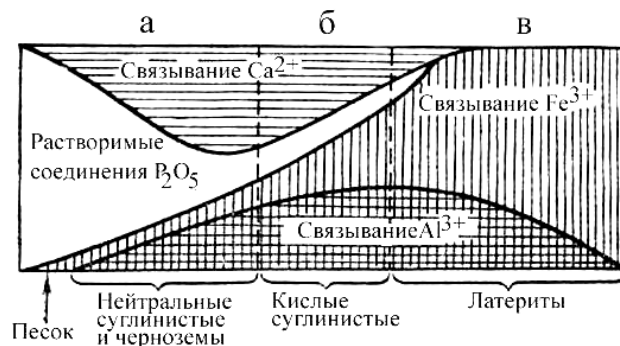


Рис. 45. Распределение форм фосфатов в разных типах почв и доступность их растениям

Среди разнообразия почвенных соединений фосфора Д.Л. Аскинази (1949) различает следующие три группы: 1) фосфаты кальция типа гидроксил-фторапатита, малорастворимые в слабощелочной и нейтральной среде, но становятся подвижными по мере подкисления; 2) фосфаты полуторных окислов, преимущественно основного типа, тем менее растворимы, чем больше в них отношение металлов к фосфору и чем ниже рН (3-3,5). При повышении рН эти соединения начинают переходить в раствор; 3) фосфаты щелочей, моно- и дикальциевые (магниевые) фосфаты растворимы, геохимически подвижны, доступны растениям. А.Ю. Кудеярова (1982) в целом поддерживает предложенную Д.Л. Аскинази градацию соединений фосфора в почвах, но выделяет также четвертую группу, включающую полифосфаты, активизирующие деятельность микроорганизмов, способствующие повышению растворимости органических веществ и соединений ряда элементов в почвах (Ca, Mn, Zn, Al, Fe). Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова и И.Н. Лозановская (2002) считают такой подход к формам фосфора приемлемым, но в свою очередь вносят поправку, т. е. добавляют фосфор органической части почвы. Соединения фосфора в органическом веществе почвы, по их данным, представлены фосфолипидами – около 1 % органического фосфора, инозитолфосфатами и нуклеиновыми кислотами – 2-3 % органического фосфора, фосфопротеинами, сахарофосфатами, фосфорилированными карбоновыми кислотами. Значительная часть фосфора входит в состав гуминовых кислот и фульвокислот. С.А. Барбер (1988) почвенный фосфор, так же как и А.Ю. Кудеярова (1982), делит на четыре группы: 1) фосфор, присутствующий в виде ионов и соединений в почвенном растворе; 2) фосфор, адсорбированный на поверхности неорганических компонентов почвы; 3) аморфные и кристаллические минералы, содержащие фосфор; 4) фосфор, входящий в состав органического вещества почвы. Такой подход к формам фосфора считаем наиболее приемлемым для агрохимической характеристики почвы.

О содержании различных форм фосфора в почве и их доступности растениям дает представление определение его группового состава по методу Ф.В. Чирикова. Все фосфаты почвы Ф.В. Чириков (1956) делит на 5 групп: 1) растворимые в воде + CO₂; 2) растворимые в 0,5 н. C₂H₄O₂; 3) растворимые в 0,5 н. HCl или H₂SO₄; 4) растворимые в 3 н. NH₄OH и 5) нерастворимые в указанных растворителях. Предложенная Ф.В. Чириковым рациональная и оригинальная классификация почвенных фосфатов дает возможность связать их растворимость со способностью почвы снабжать растения доступными фосфатными ионами. «На основе этой классификации, – пишет О.К. Кедров-Зихман (1956), – выработана точная методика определения групп фосфатов. Характерными и новыми чертами его методики являются: 1) деление почвенных фосфатов на группы по их растворимости в ряде кислот и в щелочи с учетом доступности их растениям и 2) отмывание каждой группы фосфатов, благодаря чему устраняется вторичное осаждение растворимых фосфатов, которое наблюдается при однократной обработке и при узком соотношении почвы и растворителя». «Определения различных форм фосфорной кислоты почвы по предложенной Чириковым методике с разделением на группы, – пишет Д.Н. Прянишников (1965), – позволяет следить за превращением фосфатов, вносимых с удобрениями на разных почвах, характеризовать особенности фосфатного режима различных почв и дать оценку доступности растениям различных форм почвенных фосфатов».

Наиболее доступными для растений считаются фосфаты I (фосфаты одновалентных катионов, кислые фосфаты кальция и магния) и II (основные фосфаты кальция и магния и чистого железа и алюминия) групп, которых в почве очень мало, всего 2-4 % валовых запасов фосфора. Фосфаты III группы составляют 27-46 % общего фосфора. Органические фосфаты IV группы составляют 1/3 валовых запасов и при минерализации органического вещества служат источником пополнения доступных для растений форм фосфора. Восстановленно-растворимые фосфаты относятся к V группе (Алешин Е.П., Сметанин А.П., Тур Н.С., 1973; Гольфанд Б.И., Волосов Н.М., 1973). Однако форма фосфатных соединений сама по себе еще не определяет степень их усвояемости, т. к. в разных почвенных условиях они могут по-разному использоваться растениями (Дмитренко П.А., 1953). Доступность зависит прежде всего от их физико-химического поглощения почвой, интенсивность которого определяется ее механическим составом, температурой и влажностью, количеством гумуса и величиной pH (Кореньков Д.А., Синягин И.И., Петербургский А.В. и др., 1982; Сдобникова О.В., 1985; Иванов А.Л., Шахаджахан М., 1992).

Преобладающая часть фосфора в большинстве случаев представлена минеральными формами. Так, если общее содержание фосфора принять за 100 %, то в пахотном слое у сильнооподзоленной суглинистой почвы доля минеральных фосфатов составляет 73 %, среднеоподзоленной – 69, серой лесной – 56, в мощном черноземе – 65, в каштановой почве – 75 и в сероземе – 86 % (Ягодин Б.А., Смирнов П.М., Петербургский А.В. и др., 1989). Минеральные фосфаты в почвах представлены солями кальция, железа и алюминия. Фосфаты кальция, в том числе фтор-апатит, гидроксил-апатит, окто-

кальцийфосфат, преобладают в нейтральных и щелочных почвах. Фосфаты полуторных окислов – стренинг, варисцит и другие – распространены в кислых почвах. Соли алюминия и железа (кроме вивианита) слабо растворимы, и поэтому малодоступны растениям (Петербургский А.В., 1971).

В дерново-подзолистых почвах в верхних слоях преобладают фосфаты полуторных окислов. Емкость поглощения фосфатов в этих почвах достигает 26 мг/100 г почвы. В почвах сухих степей преобладают труднорастворимые фосфаты кальция и магния. По данным А.В. Петербургского, И.Н. Степанова и О.А. Луговой (1985), с увеличением карбонатности почв подвижность фосфатов уменьшается.

Разнообразие фосфорсодержащих минералов в почвах связано с процессами почвообразования. В насыщенных основаниями карбонатных почвах преобладают высокоосновные фосфаты кальция, устойчивые к растворению в слабощелочной и близкой к нейтральной среде; по мере подкисления почвенного раствора концентрация фосфат-ионов в этих почвах возрастает (Карпинский Н.П., 1965).

Выветривание и выщелачивание постепенно выносят кальций из почв влажных районов и вызывают изменения видов и концентраций фосфорных соединений. Вначале доступность фосфора повышается благодаря образованию органических форм и адсорбированных ионов. Позднее, большая часть фосфора становится менее доступной в результате соединения с железом и алюминием (рис. 46; Томпсон Л.М., Трой Ф.Р., 1982).

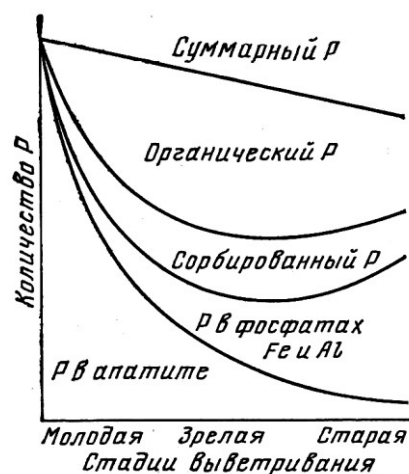


Рис. 46. Влияние выветривания на запасы фосфора в пахотном слое почв в районах влажного климата.

Фосфорорганические соединения в почвах представлены теми же формами, что и в растениях: фитином, фитатами, нуклеиновыми кислотами, фосфолипидами и гексофосфатами, причем 60-80 % этих соединений относятся к нуклеиновым кислотам (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989). Они входят в состав гумуса, торфа, навоза, растительных и животных остатков и продуктов их разложения, почвенных микроорганизмов. Фосфор содержится в них в окисленной форме в виде остатка фосфорной кислоты (Логвина Т.Б., Рябцова С.А., 1991). В черноземах органических соединений фосфора содержится больше, чем в сероземах. В первых доля органиче-

ских соединений фосфора составляет около 80 % от общего запаса, а в сероземе – 10 %, в западно-предкавказском выщелоченном черноземе Краснодарского края – 40,7-52,3 % (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989; Носов П.В., 1959). Органические фосфаты играют важную роль в фосфорном режиме почв и питании растений, т. к. они постепенно разлагаются микроорганизмами и становятся доступными им (Носов П.В., 1973; Носко Б.С., 1983). К труднодоступным для растений органофосфатам относят нуклеиновые кислоты и фитин, к сравнительно легкодоступным – фосфорилированные в различной степени сахара, прежде всего глюкозо-фосфат и фруктозо-дифосфат (Султанов Р.А., 1976).

Соединения фосфора в почвах подвергаются различным превращениям. Из них наибольшее значение, по мнению Д.С. Орлова (1985), для генезиса и плодородия почв имеют минерализация органических соединений фосфора, изменение подвижности фосфорных соединений, иммобилизация фосфора и фиксация фосфатов. Общая схема трансформации соединений фосфора в почве представлена на рисунке 47 (Куркаев В.Т., Шеуджен А.Х., 2000).

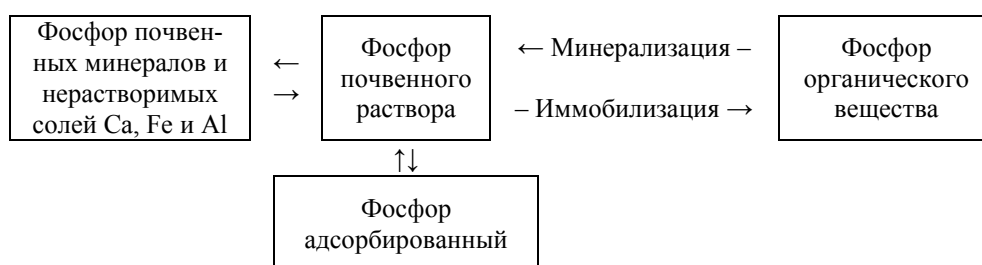


Рис. 47. Трансформация соединений фосфора в почве

Как следует из данной схемы, восполнение почвенного раствора ионами $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} происходит за счет таких биохимических процессов, как минерализация органического вещества, растворение почвенных минералов, а также перехода в раствор анионов фосфора, адсорбированных на положительно заряженных участках почвенного поглощающего комплекса. Содержание различных форм фосфатных ионов в почвенном растворе в большой степени зависит от рН (рис. 48; Томпсон Л.М., Трой Ф.Р., 1982). Пунктирная линия означает пределы доступного фосфора в растворе, определяемые растворимостью фосфатов кальция при рН выше 6,5 или фосфатов железа и алюминия при рН ниже 6,5.

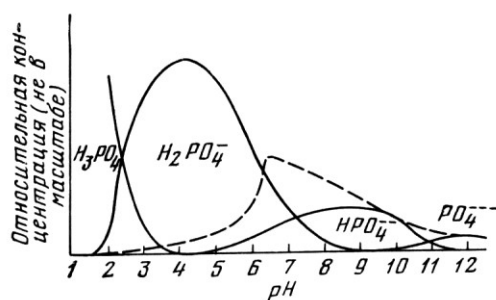


Рис. 48. Относительное содержание фосфатных ионов в растворе при разных значениях рН

Одновалентный ортофосфат H_2PO_4^- преобладает в почвенном растворе в диапазоне рН 3-6. Значение иона для питания растений HPO_4^{2-} возрастает при высоких уровнях рН, поскольку в растворе с рН выше 7,2 он становится доминирующим. Ион PO_4^{3-} встречается при слишком высоких значениях рН, а молекула H_3PO_4 – только при очень низком рН, поэтому существенной роли в питании растений не играет (Томпсон Л.М, Трой Ф.Р., 1982).

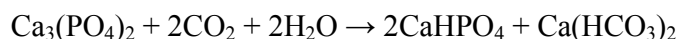
Минерализация органических соединений фосфора происходит в результате деятельности микрофлоры. В этом процессе участвуют бактерии родов *Pseudomonas* и *Bacillus*, некоторые актиномицеты, грибы и дрожжи. Разложение фосфорорганических соединений в почве происходит ферментативным путем за счет активной жизнедеятельности этих микроорганизмов. Так, нуклеотиды под действием ферментов фосфатаз дефосфорилируются с освобождением неорганических фосфатов. Разложение нуклеиновых кислот катализируют ферменты нуклеазы. Нуклеопротеиды и нуклеиновые кислоты, как правило, очень быстро разрушаются почвенной микрофлорой, тем не менее, часть этих соединений может накапливаться в почве за счет адсорбции их на глинистых минералах. Фитин и его производные, напротив, разлагаются весьма медленно при участии фермента фитазы, выделяемой микроорганизмами. На кислых почвах фитин закрепляется в форме нерастворимых солей железа и алюминия, а на щелочных и нейтральных почвах, реагируя с кальцием, образует кальциевую соль, растворимую в воде и поддающуюся ферментативному разложению. Лецитин и другие фосфолипиды разрушаются при участии ферментов фосфолипаз, выделяемых микроорганизмами в среду (Лукомская К.А., 1987).

Как было отмечено выше, минеральные соединения фосфора в почве представлены первичными минералами почвообразующих пород, а также разнообразными соединениями вторичного происхождения в виде солей фосфорной кислоты с щелочными и щелочноземельными основаниями и полуторными оксидами. В этих соединениях преобладающая часть фосфора почвы представлена малоподвижными формами. Растворимость фосфатов кальция, магния, алюминия и железа тем меньше, чем выше их основность. В кислых почвах, не насыщенных основаниями, фосфорная кислота связана преимущественно с железом и алюминием в форме FePO_4 , AlPO_4 , а при избытке полуторных оксидов и в виде основных солей $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4$ и $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4$.

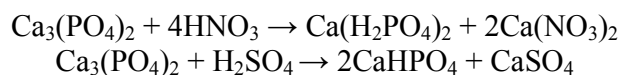
В слабокислых, нейтральных и слабощелочных почвах преобладают фосфаты кальция. Наиболее устойчивой и менее растворимой формой фосфатов кальция является гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$. В порядке возрастания растворимости следуют трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, октокальцийфосфат $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, монетит CaHPO_4 , брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Стратонович М.В., Кауричев И.С., 1989).

Мобилизация неорганических соединений фосфора – это превращение труднорастворимых соединений в легкорастворимые формы (Орлов Д.С., 1985). В этом процессе принимают участие бактерии родов *Micrococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium*, а также актиномицеты и плесневые грибы. Мобилизация фосфора из нерастворимых солей обусловлена способностью этих микроорганизмов, в процессах метаболизма образовывать минеральные и

органические кислоты. Из минеральных кислот чаще всего образуется угольная кислота при растворении диоксида углерода, выделяемого микроорганизмами в почвенный раствор. Хотя угольная кислота по действию является слабой, но и она способна постепенно растворять нерастворимые фосфаты:



Более сильными по действию являются азотная и серная кислоты, продуцируемые соответственно нитрифицирующими и тионовыми бактериями. Эти кислоты активно переводят нерастворимые фосфаты кальция в растворимые соединения:



Органические кислоты и кетокислоты, образующиеся в клетках микроорганизмов при процессах брожения и неполного аэробного окисления углеводов, также участвуют в мобилизации фосфора из растворимых соединений. В почве всегда можно обнаружить присутствие таких органических кислот, как уксусная, лимонная, молочная и пропионовая, выщелачивающих фосфор из минералов (Лукомская К.А., 1987).

Иммобилизацией называют превращение неорганических соединений фосфора в органические формы микробных клеток; в результате иммобилизации фосфор оказывается недоступным для растений.

Фиксация фосфора заключается в потере растворимости фосфорсодержащих соединений за счет образования прочных связей с минеральными компонентами почвы.

В тяжелых по механическому составу почвах фосфор быстрее трансформируется в малорастворимые соединения, чем в легких. Способность почв поставлять фосфаты растениям возрастает по мере увеличения содержания в ней иловатых частиц, поэтому недостаток фосфора возникает быстрее в более легких почвах (Соколов А.В., 1950).

Фосфор не обладает способностью к миграции, однако в случае образования органометаллофосфатных комплексов мобильность его увеличивается. Различия в подвижности фосфора в почвах А.Ю. Кудеярова (1991) связывает с содержанием в них органического вещества. На трансформацию фосфора сильное влияние оказывают температура и влажность почвы. По данным Л.А. Шамрая (1984), увеличение температуры положительно влияет на активизацию алюмофосфатов и снижает количество органофосфатов, а лучшее увлажнение способствует гидролизу монокальцийфосфатов в дикальцийфосфаты.

Динамика фосфора в почвах рисовых полей обусловлена целым рядом причин как биологического, так и чисто химического характера. Она зависит от величины электрического потенциала (Eh), который определяется, с одной стороны, рН почвенного раствора, а с другой – соотношением в почве окисно-закисных форм железа, подвижность которого находится в зависимости как от продолжительности затопления, так и от фазы вегетации риса (Алешин Е.П., Сметанин А.П., 1965). В условиях анаэробнозиса отмечается значительное увеличение подвижности фосфора почвы и удобрений. В почвах с кислой ре-

акцией среды в восстановленных условиях происходит возрастание подвижности этого элемента из-за перехода слаборастворимых фосфатов окисного железа в более растворимые фосфаты закисного железа (Неунылов Б.А., 1961).

В щелочных и карбонатных почвах фосфаты представлены в основном солями кальция. Фосфаты железа и алюминия играют здесь подчиненную роль. Подвижность фосфора в данном случае возрастает в результате накопления в почвах при затоплении углекислоты, в присутствии которой растворимость основных фосфатов увеличивается. Образование в анаэробных условиях низкомолекулярных органических кислот также способствуют увеличению количества подвижных фосфатов (Николаева С.А., Майнашева Г.М., 1976).

По данным П.В. Носова (1973), более 59 % пахотных земель Краснодарского края низкообеспечены подвижными фосфатами и лишь 11,9 % относятся к хорошо обеспеченным. Низкое содержание подвижных фосфатов отмечено у 86 % карбонатных черноземов степной зоны. Несколько лучше обеспечены ими слабовыщелочные и выщелоченные черноземы, и еще выше – слитые черноземы и другие почвы степной и предгорной зон края. Как показали исследования Е.И. Столыпина (1970; 1976), С.А. Рябцовой, К.М. Авакяна и И.В. Подлесного (1990), почвы рисовых полей обладают значительными запасами усвояемого фосфора. По мнению Н.Б. Натальина (1973), даже при преобладании в почве труднодоступных форм фосфора рис не испытывает недостатка в этом элементе питания благодаря тому, что затопление поля водой способствует переходу труднорастворимых форм в легкорастворимые. Наличие окисленных зон почвы вблизи корней риса вызывает приток подвижных фосфатов в нее и способствует значительному накоплению фосфора и железа вокруг корней риса (Неунылов Б.А., 1961).

Фосфаты I группы в лугово-черноземной почве рисовых полей содержатся в небольших количествах – 5-10 мг/кг (Гольфанд Б.И., 1963). В затопленной почве они быстро ретроградируются и переходят в фосфаты других групп. Для питания риса большое значение имеют фосфаты II группы. До затопления чека их количество в почве находится в пределах 80,3-90 мг/кг, к концу вегетации сокращается до 18-19 мг/кг. К концу вегетации риса содержание фосфатов III группы составляет 567,7-615,7 мг/кг. В эту форму переходят все легкорастворимые фосфаты удобрений, а так же фосфаты, высвобождающиеся из труднорастворимых соединений в затопленной почве.

В зависимости от окислительно-восстановительных условий в почве устанавливается динамическое равновесие между соединениями фосфатов II, III и IV групп. Это равновесие сдвигается в сторону образования фосфатов II группы при преобладании восстановительных процессов и в сторону образования фосфатов III группы при преобладании окислительных. В затопленной почве фосфаты III группы способны к обмену фосфорными ионами. После сброса воды идет обратный процесс, т. е. фосфаты I и II групп переходят в труднорастворимые соединения III группы, поэтому высеваемые после риса культуры часто испытывают острый недостаток в фосфорном питании (Чирикова Р.А., 1968).

При оценке доступности фосфора для растений, по мнению Н.М. Глазуновой и Л.П. Похлебкиной (1989), могут быть использованы следующие показатели: 1) равновесная концентрация фосфат-ионов в рас-

творе или степень подвижности фосфатов (фактор интенсивности); 2) количество фосфора, способного переходить из твердой фазы почвы в раствор, или запас подвижных фосфатов (фактор емкости); 3) скорость поступления фосфат-ионов из твердой фазы почвы в раствор (фактор кинетики); 4) фосфатно-буферная емкость (фактор устойчивости).

Для характеристики степени подвижности почвенных фосфатов используют термодинамические подходы. Равновесная концентрация (активность) фосфата в растворе рассматривается как показатель способности почвенных фосфатов (фосфатов твердых фаз) отдавать фосфат-ионы в раствор. В качестве показателя доступности фосфора для растений Р.К. Schofield (1955) ввел понятие о фосфорном потенциале почвы – сумма химических потенциалов двух ионов Ca^{2+} и H_2PO_4^- . Выражая величину потенциала этих двух ионов через их активность в растворе, автор принимает в качестве меры фосфатного потенциала сумму $^{1/2}p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$, где $p\text{H}_2\text{PO}_4$ и $p\text{Ca}$ – отрицательные логарифмы активности ионов H_2PO_4^- и Ca^{2+} в растворе. Величина $p\text{H}_2\text{PO}_4$ вычисляется с учетом величины рН и коэффициентов активности. Р.К. Schofield (1955) отмечает, что сумма $^{1/2}p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$ является для данной почвы величиной постоянной, независимой от концентрации (активности) кальция в растворе.

Для термодинамической характеристики суммарного процесса перехода фосфора из твердых фаз в раствор Н.П. Карпинским (1974) была использована величина A – сродство реакции, которая выражает убыль свободной энергии Гиббса при переходе фосфата в раствор в расчете на один моль одновалентного фосфат-иона. Из того, что свободная энергия рассчитывается на единицу фосфата, следует, что величина сродства – интенсивная величина (фактор интенсивности). Эта величина не зависит от массы почвы и характеризует свойства фосфатов твердых фаз почвы. Величину A находят по формуле:

$$A = -2,3RT(^{1/2}p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4).$$

Это выражение, по существу, соответствует величине фосфатного потенциала (Φ). Различия только в знаке и размерности. Фосфатный потенциал безразмерный (впереди стоит знак логарифма), величина A имеет размерность энергии. Исходя также из термодинамических условий, Н.П. Карпинским (1974) было установлено, что величины A и Φ , а также сумма отрицательных логарифмов равновесных активностей ионов Ca^{2+} и H_2PO_4^- – величины постоянные для данной почвы, не зависящие от концентрации хлорида кальция. Д.С. Орлов и Л.А. Воробьева (1982) предложили величину термодинамического потенциала использовать для характеристики обеспеченности почвы фосфором, т. е. для определения «интенсивности» самопроизвольного перехода фосфат-ионов из твердых фаз почвы в раствор или для вычисления энергии химической реакции растворения фосфатов почвы. Термодинамика, по мнению Н.М. Глазуновой и Л.П. Похлебкиной (1989), позволяет ввести и меру, измеряемую величиной работы, которую необходимо затратить для перевода фосфат-ионов из почвы в раствор. В этом смысле химический потенциал есть мера «уровня почвенного фосфата» и «уровень подвижных фосфатов». Поня-

тие «уровень подвижных фосфатов» характеризует, по существу, степень подвижности почвенных фосфатов.

При оценке обеспеченности растений фосфором важное значение имеет и фактор буферности, характеризующий способность почвы поддерживать концентрацию фосфат-ионов в растворе на определенном уровне, т. е. способность почв противостоять изменению ее фосфатного потенциала (Глазунова Н.М., Похлебкина Л.П., 1989). Способность почвы поддерживать концентрацию фосфатов на постоянном уровне С.М. Драчев (1928) назвал фосфатной буферной способностью. Р.Н. Bekkett и R.E. White (1964) ввели понятие потенциальной буферной способности почв по отношению к фосфатам (ПБС^P) – способности почв противостоять изменению фосфатного потенциала. По их данным ПБС^P почв выражается отношением $Q : J$, где Q – фактор емкости, а J – фактор интенсивности. Смысл ПБС^P Н.М. Глазунова и Л.П. Похлебкина (1989) комментируют следующим образом: при удалении фосфора из почвенного раствора в результате потребления его растениями или иными способами твердые фазы почвы восполняют эту потерю, это отражается величиной $-\Delta P$. При внесении фосфорных удобрений твердые фазы почвы поглощают этот избыток и это отражается величиной $+\Delta P$. Чем больше отношение $Q : J$, тем более активны твердые фазы в регулировании состава почвенного раствора.

Н.М. Глазунова и Л.П. Похлебкина (1989) фосфатно-буферную способность почвы и концентрацию фосфора в почвенном растворе считают основными показателями доступности растениям почвенных фосфатов. Именно эти две величины входят в качестве параметров в математическую модель поступления фосфора в корневую систему.

Биогеохимия фосфора крайне отлична от биогеохимии углерода, кислорода, азота, серы. Газовая форма соединений углерода, кислорода, азота и серы является обязательным и важнейшим звеном в биогеохимии этих элементов. Газовые формы соединений фосфора (PH_3) практически в биогеохимическом круговороте не представлены, хотя иногда появляются в болотных ландшафтах и на кладбищах (Ковда В.А., 1985). Геохимический цикл фосфора включает разнообразные пути миграции в земной коре, интенсивный биологический круговорот и миграцию в гидросфере (рис. 49; Дювиньо П., Танг М., 1973).

На суше протекает интенсивный круговорот фосфора в системе почва–растение–животные–почва. Круговорот фосфора происходит и в системе суша–Мировой океан. Фосфаты выносятся с речным стоком, взаимодействуют с кальцием; образуются фосфориты, залежи которых со временем выходят на поверхность и снова включаются в миграционные процессы. Согласно расчетам В.В. Добровольского (1998), распределение масс фосфора в биосфере следующее:

Резервуары	Масса, $1 \cdot 10^9$ т
Мировая суша:	5,0
Природная растительность суши (до вмешательства человека)	4,7
Органическое вещество педосферы	
Океан:	
Биомасса фотосинтетиков	0,04
Растворенное неорганическое вещество	15,0
Земная кора:	
Осадочная оболочка	1311000
Гранитный слой континентального блока	6330000

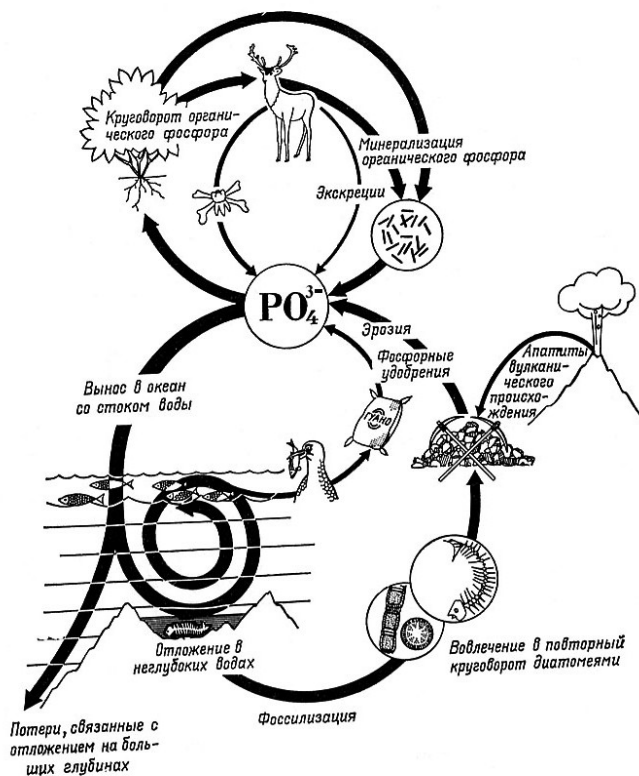


Рис. 49. Круговорот фосфора в биосфере

Ветровой вынос фосфора с континентов в виде твердых пылевых частиц представлен прочносвязанными фосфатами и существенного значения в его балансе не имеет.

Основные потоки масс фосфора, образующие его глобальный цикл, по В.В. Добровольскому (1998), следующие:

Мировая суша	Масса, 10^6 т/год
Биологический круговорот	345*
Речной сток:	
в форме растворимых неорганических соединений	1,0
в составе дисперсного органического вещества	2,0
в составе минеральной взвеси	21,0
Океан:	
Биологический круговорот фотосинтезирующих организмов	1210,0

* С учетом сельскохозяйственных культур

Характерная особенность глобального цикла фосфора – отсутствие постоянно действующего геохимического потока, возвращающего крупные массы элемента на сушу. В естественных условиях механизм возвращения фосфора из океанов на сушу совершенно не способен компенсировать по-

тери этого элемента на седиментацию (Рамад Ф., 1981). Перенос его через атмосферу в форме аэрозолей незначителен и не может компенсировать вынос элемента с водным стоком с суши в океан. Медленное, но непрекращающееся осаждение фосфора в океане неуклонно выводит его из миграционных циклов низшего ранга. Единственный природный источник поступления элемента в глобальный цикл – выветривающиеся горные породы суши. Прогрессирующая потеря фосфора континентами может быть восполнена только поступлением в зону гипергенеза осадочных пород, в которых был аккумулярован элемент. Учитывая, что его выделение из океана насчитывает десятки миллионов лет, можно предполагать, что функционирование глобального цикла фосфора поддерживается тектоническими процессами, перемещающими обогащенные фосфором осадочные породы в зону выветривания (Добровольский В.В., 1998). В то же время в последние годы стала существенно возрастать доля антропогенного поступления фосфора в биосферу. Применение удобрений, химическое загрязнение биосферы в целом, эрозионные процессы играют решающую роль в фосфатизации биосферы.

4.1.2.3.3. Значение фосфора в жизни растений

Фосфор – важнейший элемент питания растений. По количеству в золе надземных органов он занимает третье место, а в корнях – четвертое (Ерыгин П.С., 1981). Однако по степени нуждаемости растений в дополнительном внесении и эффективности применения фосфорных удобрений он прочно занимает второе место после азота.

Ю. Либих (1936) назвал его «ключом жизни», а А.Е. Ферсман (1954) – «элементом жизни и мысли», и эти определения вряд ли можно отнести к категории литературных преувеличений: фосфор содержится в стеблях, корнях, листьях, но больше всего его в плодах и семенах. Причем, он очень неравномерно распределяется между органами и тканями растений. Растущие клетки получают фосфора больше, чем клетки, деление которых прекратилось (Кореньков Д.А., 1980). В развивающемся растении обильно снабжаются фосфором молодые листья, причем, если приток его извне прекратился, то идет усиленное передвижение фосфатов из старых листьев к молодым. В фазе образования и особенно созревания репродуктивных органов отмечено энергичное передвижение к ним фосфатов из вегетативных частей растения (Петербургский А.В., 1971).

Различные виды культурных растений содержат неодинаковое количество фосфора. Так, по данным Ш.И. Литвака (1979), в зерне озимой пшеницы, ржи и ярового ячменя в среднем содержится 0,85-0,90 % фосфора, волокне хлопчатника – 0,06 %, стеблях льна – 0,42 %, клубнях картофеля – 0,14 %, корнеплодах сахарной свеклы – 0,08 %.

В течение вегетационного периода содержание общего фосфора в органах растения непостоянно. Так, в растениях риса максимальное содержание этого элемента отмечается в начале развития растений и постепенно снижается к концу вегетации (Ерыгин П.С., 1981; Мицуи С., 1960; Смирнова Н.Н., 1978). Критическим для нормальной жизнедеятельности растений риса уровнем содержания общего фосфора в сухой массе риса

Е.П. Алешин и Н.Е. Алешин (1993) считают 0,1-0,2 %. Максимальное его количество накапливается в надземных органах и корнях в фазе всходов риса. Впоследствии концентрация общего фосфора в органах риса снижается, и при полном созревании его содержание в листостебельной массе почти в три раза меньше, чем в первоначальный период. Это связано со значительным оттоком фосфора в зерно риса (Ахундов Ф.Г., 1966). Содержание этого элемента в надземной массе риса с повышением доз минеральных удобрений увеличивается. Отмечены и сортовые особенности в накоплении фосфора. Так, в опытах Н.В. Воробьева и М.А. Скаженника (1988) содержание общего фосфора в надземных органах сорта Краснодарский 424 было выше, чем у Спальчика. В кушение его содержание составляет 0,28-0,32 %, в фазе трубкования – 0,22-0,27, в период цветения – 0,19-0,22 и в полную спелость зерна – 0,08-0,10 % у сорта Краснодарский 424 и у Спальчика соответственно 0,24-0,30; 0,22-0,26; 0,19-22; 0,06-0,07 %. В зерне риса содержится около 0,45 % фосфора. По данным В.В. Дроздовой (1993), в зародыше риса содержится фосфора: общего – 2,11-2,36 %, в т.ч. кислоторастворимого – 1,49-1,76 %, липидов – 0,058-0,082 % и нуклеиновых кислот – 1,109-1,136 %. Потребность риса в фосфоре определяют с помощью растительной диагностики. Ее проводят в фазе кушения риса, когда растения испытывают максимальную потребность в этом элементе. Диагностика, проведенная в этот период, позволяет наиболее точно определить уровень обеспеченности растений риса фосфором и скорректировать дозу фосфорной подкормки. Показателем для применения последней служат низкая (0,22 % и меньше) концентрация фосфора в наземной массе растений и высокое (больше 13) отношение азота к фосфору (Алешин Е.П., Воробьев Н.В., Скаженник М.А., 1994).

Фосфор воспринимается корнями в виде аниона фосфорной кислоты PO_4^{3-} . Радиальное передвижение его в зоне поглощения корня до ксилемы происходит по симпласту, причем его концентрация в клетках корня в десятки–сотни раз превышает концентрацию фосфора в почвенном растворе. Транспорт по ксилеме осуществляется в основном или полностью в форме неорганического фосфата; в этом же виде он достигает листьев и зон роста. Фосфор легко перераспределяется между органами. Из клеток листьев он поступает в ситовидные трубки и по флоэме транспортируется в другие части растения, особенно в конусы нарастания и в развивающиеся плоды. Аналогичный отток фосфора происходит и из стареющих листьев. Фосфор PO_4^{3-} , включаясь в органические соединения, не изменяет свою степень окисленности. Собственно фосфорный обмен сводится лишь к присоединению или переносу остатка фосфорной кислоты, то есть к фосфорилированию (присоединение остатка фосфорной кислоты к какому-либо органическому соединению с образованием эфирной связи) или трансфосфорилированию (процесс, при котором остаток фосфорной кислоты, включенный в состав одного органического вещества, переносится на другое органическое вещество).

В растениях примерно 90 % фосфора находится в органической форме и около 10 % – в минеральной (Смирнова Н.Н., 1978). Небольшое количество этого элемента присутствует в клеточном соке в ионной форме. Минер-

ральные соединения фосфора в основном представлены солями калия, кальция и магния. Они являются запасными фосфорсодержащими веществами и используются по мере надобности растительному организму на построение органических соединений. В форме стабильного диэфира фосфор входит составной частью в структуру нуклеиновых кислот и фосфолипидов. В нуклеиновых кислотах фосфор образует мостики между нуклеозидами, объединяя их в гигантскую цепочку. Фосфор обуславливает гидрофильность фосфолипида, тогда как остальная часть молекулы липофильна. Поэтому на границе раздела фаз в мембранах молекулы фосфолипидов ориентируются полярно, фосфатными концами наружу, а липофильное ядро молекулы прочно удерживается в липидном бислое, стабилизируя мембрану (Полевой В.В., 1989).

Роль фосфора в метаболизме растений разнообразна и чрезвычайно велика. Нуклеопротеиды участвуют в построении клеточных ядер. Фосфатиды контролируют проникновение и обмен веществ в клетках. Аденозинтрифосфорная кислота (АТФ) принимает участие в переносе, накоплении и трансформации химической энергии, необходимой для метаболических превращений. В энергетическом обмене постоянно происходят превращения АДФ в АТФ и обратно по схеме: $\text{АДФ} + \text{фосфат} \leftrightarrow \text{АТФ} + \text{вода}$. Присоединяя фосфат и превращаясь в АТФ, АДФ обогащается энергией. Переход АТФ в АДФ сопровождается выделением запасенной энергии. Богата энергией и другая группа фосфорсодержащих веществ, объединяющая ацилфосфаты. Как указывает Б.А. Рубин (1971; 1979), 1,3-дифосфоглицериновая кислота, например, может передавать свою богатую энергией фосфатную группу АДФ, переводя последнюю в АТФ. Ацетилфосфат используется в растении также и для синтеза АТФ (Ильин В.Б., 1985). Биологическая роль нуклеиновых кислот состоит в хранении, реализации и передаче генетической информации. Сахарофосфаты участвуют в углеводном обмене и окислительно-восстановительных процессах фотосинтеза и дыхания. Содержащаяся в растении фитинкальциево-магниевая соль инозитфосфорной кислоты рассматривается как запасное вещество, призванное обеспечивать по мере необходимости фосфором метаболические цепи. Входя в состав витаминов, гормонов и ферментов, фосфатные соединения выступают в качестве регулятора интенсивности биохимических процессов в растениях.

Фосфорсодержащие коферменты принимают участие в различных метаболических реакциях. Кофермент А катализирует одну из реакций синтеза хлорофилла. Никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ), входя в состав различных дегидрогеназ, активирует водород (электрон) дыхательного материала и передает его акцептору. Передачу электронов по цепи в процессе окисления дыхательного субстрата осуществляют ферменты флавопротеиновой природы. Их коферментами являются флавиннуклеотиды, содержащие фосфатную группу. К ферментам флавопротеиновой природы относится и нитратредуктаза, восстанавливающая на начальной стадии поглощенные из почвы нитраты в аммиак. Фосфатная группа в этих ферментах выполняет ту же функцию, что и в нуклеиновых кислотах. Фосфорсодержащие ферменты из класса трансфераз катализи-

руют процессы в углеводном обмене. С их помощью происходит расщепление поли- и дисахаридов и перевод их в глюкозофосфаты, необходимые для дыхания и брожения (Ильин В.Б., 1985).

Фосфор играет исключительно важную роль в обмене жиров и в формировании клеточных белков с помощью протеинкиназ. Этот механизм контролирует многие процессы метаболизма, т. к. включение фосфата в молекулу белка приводит к перераспределению в ней электрических зарядов и вследствие этого к модификации ее структуры и функции. Фосфорилирование белков регулирует также такие процессы, как синтез рибонуклеиновых кислот и белка, деление и дифференцировку клеток (Полевой В.В., 1989).

Большая часть фосфора находится в репродуктивных органах и молодых интенсивно растущих частях растений. Фосфор ускоряет формирование корневой системы растений, она сильнее ветвится и глубже проникает в почву. Основное количество фосфора растения потребляют в первые фазы роста и развития, создавая его определенные запасы. В дальнейшем он легко реутилизируется. Хорошая обеспеченность фосфором способствует более экономичному расходованию воды растениями, что повышает их засухоустойчивость. Улучшая углеводный обмен, этот элемент способствует увеличению содержания сахаров в узлах кущения озимых культур и тканях многолетних трав, в результате чего повышается их морозоустойчивость. Фосфор также повышает устойчивость к болезням и насекомым-вредителям.

Оптимальное питание растений фосфором стимулирует процессы оплодотворения цветков, завязывание, формирование и созревание плодов, ускоряет развитие растений и повышает урожай и его качество. Однако избыток этого элемента приводит к быстрому развитию растений и раннему созреванию плодов, в результате чего их урожай снижается (Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И., 2002).

Недостаточное фосфорное питание на начальных этапах роста и развития растений сказывается на анатомо-морфологическом строении: уменьшается величина устьиц и их количество, ширина механического кольца и число проводящих пучков у растений (Власюк П.А., 1969). При дефиците фосфора снижается скорость поглощения кислорода, изменяется активность ферментов, участвующих в дыхательном метаболизме, начинают активнее работать немитохондриальные системы окисления: оксидаза гликолевой кислоты, аскорбиноксидаза. Одновременно активируются процессы распада фосфорорганических соединений и полисахаридов, тормозится синтез белков и свободных нуклеотидов (Полевой В.В., 1989).

Недостаток фосфора приводит к замедлению роста, значительному уменьшению листовой поверхности, нарушению деятельности корневой системы, замедлению фаз развития и снижению продуктивности растения. Внешним симптомом фосфорного голодания является синевато-зеленая окраска листьев, нередко с пурпурным или бронзовым оттенком. Фосфорная недостаточность у растений особенно остро проявляется при холодной дождливой погоде.

4.1.2.3.4. Фосфор в организме человека и животных

Фосфор играет исключительно важную роль в обмене веществ человека и животных. Он входит в состав опорной ткани, сложных белков, жиров и углеводов. Соединения, содержащие фосфор, активируют ферментативные процессы, участвуют в окислительном фосфорилировании, входят в состав флавиновых ферментов, декарбоксилазы, тиаминпирофосфата, когидрогеназы, липотиаминпирофосфата. Из минеральных веществ это второй после поваренной соли элемент, в котором больше всего нуждаются животные. Активность фосфора в организме животного очень велика. С его участием протекает более десяти физиолого-биохимических процессов в организме. Фосфор содержится в каждой живой клетке. Он связан с межклеточным обменом углеводов, сокращением мышц и процессами выведения кальция из организма. Фосфор – активный катализатор и стимулятор эффективного использования корма в организме. Он участвует во всасывании, транспортировке и обмене органических питательных веществ в организме, а также в делении клеток и в ростовых процессах. Фосфор в значительной степени влияет на качество мяса. При подкормке коров фосфатами в стойловый период снижается яловость, телята рождаются крепкие и крупные.

Содержание фосфора в организме животного зависит от его количества в рационе и усвояемости. Недостаток фосфора в рационах животных вызывает у них ухудшение общего состояния, отсутствие аппетита и костные заболевания (рахит, остеомаляция). При хроническом недостатке фосфора наблюдается нарушение обмена веществ, снижение продуктивности, плодовитости, увеличение яловости. Фосфорное голодание обычно завершается снижением способности организма усваивать корм, деминерализацией. При этом ухудшаются упитанность и здоровье животных. Обмен энергии, лежащий в основе жизнедеятельности организма животного, невозможен без участия фосфорной кислоты.

Фосфор в организме животных находится в виде неорганических и органо-минеральных соединений, но независимо от их формы используется как пластический материал для построения органов и тканей тела. К неорганическому фосфору относятся натриевые, кальциевые, калиевые и магниевые соли фосфорной кислоты.

В зависимости от характера связи с органическими веществами различают следующие соединения: фосфорные эфиры аминокислот – фосфорный эфир серина, фосфатиды (липоидный фосфор) – лецитины, кефалины, нуклеотиды, нуклеиновые кислоты, полинуклеотиды, соединения с непосредственной связью между азотом и фосфором креатинфосфорной кислоты.

Функциональная деятельность живых тканей сопровождается непрерывным включением фосфора в органические вещества и обратным выводом его из сложных соединений в виде неорганического фосфата. Этот процесс находится в динамическом равновесии, вследствие чего при нормальном физиологическом состоянии животных концентрация неорганического фосфора в жидкостях тела колеблется в определенных пределах (Венедиктов А.М., Дуборезова Т.А., Симонов Г.А. и др., 1992).

Содержание фосфора в органах и тканях млекопитающих (головной мозг 12200, сердце 6000, почки 6900, печень 7400, легкие 4800, мышцы

6300, скелет $118000 \text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$) на много порядков выше величины содержания его в морской ($0,07 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$) и речной ($0,005 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$) воде, и на 1-2 порядка выше, чем в почве ($650 \text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$). Эти данные косвенно свидетельствуют о том, что основным путем поступления фосфора в организм млекопитающих является пища (Москалев Ю.И., 1985). Суточная потребность человека в этом элементе составляет 1,3 г. Фосфор настолько распространен в пищевых продуктах, что случаи его явной недостаточности (фосфорный голод) практически неизвестны. Однако далеко не весь фосфор, содержащийся в пищевых продуктах, может усваиваться, поскольку его всасывание зависит от многих факторов: рН, соотношения между содержанием кальция и фосфора в пище, наличия в пище жирных кислот, но в первую очередь, от содержания витамина D (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000).

В организме взрослого человека содержится примерно 650 г фосфора, около 86 % его находится в виде гидроксилапатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2$ – очень твердого труднорастворимого фосфата кальция, который составляет минеральную часть костей и зубов (Москалев Ю.И., 1985).

Главная функция фосфора связана с ростом и поддержанием целостности костной ткани и зубов (Мэчлин Л., 1977). Остальной фосфор находится в мягких тканях, где он участвует в анаболических и катаболических реакциях, что видно из роли фосфата в образовании высокоэнергетических соединений, в частности АТФ и фосфорилированных промежуточных продуктов углеводного обмена, а также из его роли в структуре РНК; входит в состав фосфолипидов, которые играют важную роль в образовании клеточных мембран и регуляции их проницаемости; служит предшественником в синтезе генетически важных соединений, в частности ДНК, участвует в создании буферной емкости жидкостей и клеток тела. Живые организмы не могут обходиться без фосфора. По образному выражению Ю.И. Москалева (1985), трудно назвать физиологическую функцию, в осуществлении которой фосфорная кислота и ее соединения не принимали бы участия.

Обмен фосфора в организме тесно связан с метаболизмом кальция. Это подтверждается уменьшением количества неорганического фосфора при увеличении содержания кальция в крови (антагонизм). Пищевые рационы с высоким содержанием кальция могут способствовать осаждению фосфата кальция и уменьшать таким образом доступность фосфата.

Баланс фосфора условного человека: поступление с пищей и жидкостями 1,4; выделение с мочой 0,9; с калом 0,5; с потом 0,001 и волосами $0,0001 \text{ г}\cdot\text{сут}^{-1}$ (Москалев Ю.И., 1985).

Фосфор выделяется с мочой, калом и потом. У человека преобладает выделение с мочой, у жвачных – с калом. Всеядные занимают промежуточное положение (Хенниг А., 1976).

4.2. Мезоэлементы

4.2.1. Алюминий

Алюминий – один из интереснейших химических элементов. Интересен он не только тем, что неожиданно быстро и победоносно, в течение нескольких десятков лет, вошел в нашу жизнь, в быт, в технику, в важнейшие отрасли народного хозяйства, не только тем, что это тот легкий металл, который вместе с магнием создал крылатую мощь самолета. Большой интерес представляют его свойства и прежде всего геохимическая роль.

А.Е. Ферсман, 1959

4.2.1.1. Химия и история открытия алюминия

Алюминий – химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 13 и атомной массой 26,9815; серебристо-белый легкий металл. Состоит из одного стабильного изотопа ^{27}Al . Синтезированы радиоактивный изотоп ^{26}Al с периодом полураспада $7,4 \cdot 10^5$ лет, а также короткоживущие изотопы с массовыми числами 24, 25, 28, 29 и 30.

Электронная структура атома алюминия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; атомный радиус 143,1, ионный: Al^{3+} – 57, ковалентный – 125, ван-дерваальсов – 205 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,61, по Оллреду 1,47; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,50, по Клементи 4,07, по Фрезе-Фишеру 3,64 (Романьков Ю.И., 1973; Эмсли Дж., 1993).

С различными соединениями алюминия люди были знакомы еще в далекие времена. Глина и кирпич – это не что иное, как обычные алюмосиликаты. Глинозем (оксид алюминия) был соединением, которое всегда сопровождало человека. Но многие века понадобилось, чтобы доказать присутствие в нем нового металла. В таких драгоценных камнях, известных с незапамятных времен, как рубин и гранат, сапфир и бирюза, алюминий содержится в качестве одной из главных составных частей. Упоминания об этих драгоценных и полудрагоценных камнях встречаются в Библии: «И вставь в него (в наперсник) ... рубин, топаз, изумруд, – это один ряд. Второй ряд: карбункул, сапфир и алмаз» (Книга Исход, 28; 17–18); «Руки его – золотые кругляки, усаженные топазами; живот его – как изваяние из слоновой кости, обложенное сапфирами» (Книга Песней Соломона, 5; 14). С давних времен были известны квасцы. По-латыни их называли алюмен – слово, содержащее в себе корень будущего названия «алюминий» (Фридляндер И.Н., Станцо В.В., 1977). По Исидору (VII в. н.э.) название *alumen* возникло в связи с применением этого соединения в качестве протравы для крашения: *quod lumen coloribus praestat tingendis*. В «Естественной истории» Плиния Старшего упоминается, что квасцы ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) еще на рубеже старой и новой эры применяли в качестве протравы при крашении тканей. В частности, Плиний Старший ссылается на Геродота (V в. до н. э.), у которого находит упоминание квасцов. В начале нашей эры римский полководец Архелай во время войны с персами приказал обмазать деревянные башни квасцами. В результате дерево приобрело огнестойкость, и персы не смогли поджечь укрепления римлян. Однако состав квасцов долгое время оставался не определен-

ным, их нередко путали с другими соединениями. В эту проблему попытался внести ясность немецкий химик А. Маргграф (1754). Добавив к раствору квасцов чистую щелочь, он получил белый плотный осадок, которому дал название квасцовой, или алюминиевой, земли (алюмина). Потом А. Маргграф увидел, что если добавить к алюмине серную кислоту, то вновь образуются квасцы. Тем самым был установлен их состав. И, наконец, А. Маргграфу удалось продемонстрировать присутствие алюминиевой земли в глинах. Только спустя 30 лет после работ А. Маргграфа выясняется окончательно, что алюминя представляет собой оксид неизвестного элемента. Это предположение было сделано А. Лавуазье, который поместил алюминиевую землю в свою «Таблицу простых тел». Попытка выделить элемент в свободном состоянии пока, однако, не предпринималась. Впервые решить эту задачу попытались Г. Дэви и И. Берцелиус. Они хотели разложить алюмину на составляющие с помощью электрического тока. Успеха достигнуто не было, а практическую значимость получило лишь предложение Г. Дэви (1807) называть искомый элемент «алюминиум» (алюминий). Это название со временем сделалось международным, хотя, например, в России долго применяли слово «глиний» (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Получить алюминий впервые удалось в 1825 г. датскому ученому Гансу Эрстеду, восстановившему открытый им безводный хлористый алюминий амальгамой калия при нагревании. Этот способ, только при определенных условиях приводящий к цели, в последующем был значительно улучшен Ф. Велером (1827), применившим вместо амальгамы чистый металлический калий. Ему же принадлежит первое сравнительно точное описание свойств металла, и поэтому именно его обычно считают первым исследователем, получившим металлический алюминий, т. к. у Г.К. Эрстеда нет бесспорных доказательств того, что полученное им вещество действительно было чистым металлом (Реми Г., 1972). Но Ф. Велер, так же, как и его предшественник, не сумел получить чистый алюминий. Решающее слово сказал французский химик А. Сент-Клер Девилль. Он в 1854 г. приготовил образцы чистого металла, используя для восстановления хлорида не калий, а натрий, и одновременно с Р. Бунзеном осуществил процесс электролиза расплавленного двойного хлорида алюминия и натрия. Так алюминий был впервые приготовлен электрохимическим путем. А. Сент-Клер Девилль был также пионером промышленного получения этого элемента (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Атом алюминия состоит из 13 протонов, 14 нейтронов и 13 электронов, вращающихся вокруг ядра. Алюминий ведет себя в аэробной и анаэробной средах однозначно, различаясь лишь соотношением оксидов и гидроксидов. При гидролизе он осаждается в виде гидрооксидов. Алюминий имеет как тетраэдрическую, так и октаэдрическую координацию. Отношение радиуса иона Al^{3+} к радиусу иона кислорода равно 0,41.

О.С. Magistad изучал условия стабильности ионов Al и выделил 3 зоны (рис. 50; Magistad О.С., 1925):

- кислую ($pH < 4$); в ней ион Al^{3+} считается стабильным;
- промежуточную ($pH 4-10$), в которой Al осаждается в виде $Al(OH)_3$;
- щелочную ($pH > 10$), где ион $Al(OH)_4^-$ считается растворимым.

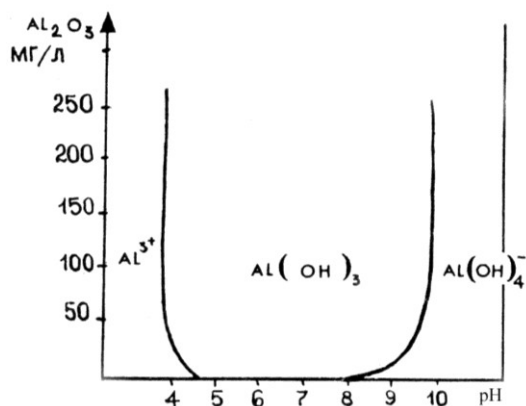
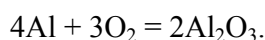


Рис. 50. Растворимость Al в зависимости от pH

Гидролиз алюминия зависит и от его концентрации. При высокой концентрации ионов ($pH < 4,0$) Al^{3+} осаждается в виде $Al(OH)_3$. То же происходит и при низкой их концентрации, но при $pH > 4,5$. Переход гидроксидов в алюминаты начинается с $pH 8,0$ при низкой концентрации, а при высокой концентрации с $pH > 10$.

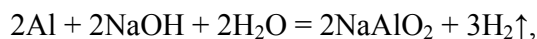
Алюминий обладает высокой химической активностью. В ряду напряжений металлов занимает место между магнием и цинком. Внешняя электронная оболочка атома алюминия состоит из 3 электронов и имеет строение $3s^2 3p^1$. В обычных условиях алюминий в соединениях трехвалентен, но при высоких температурах может быть одновалентным, образуя так называемые субсоединения, например субгалогениды алюминия AlF и $AlCl$. Алюминий легко окисляется кислородом воздуха, покрываясь прочной защитной пленкой оксида алюминия:



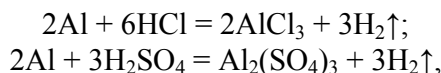
Если пленку оксида алюминия разрушить, то он активно взаимодействует с водой:



Алюминий легко растворяется в щелочах с образованием алюминатов:



и разбавленных кислотах с выделением водорода:



но в то же время сильно разбавленная и концентрированная азотная кислота пассивирует алюминий. При высокой температуре алюминий соединяется с азотом, углеродом и серой, образуя соответственно нитрид AlN , карбид Al_4C_3 и сульфид Al_2S_3 . Алюминий взаимодействует с галогенами. Большой интерес представляют двойные гидриды алюминия и элементов I и II группы периодической системы состава $MeH_n \cdot nAlH_3$, так называемые алюмогидриды (Романьков Ю.И., 1973).

4.2.1.2. Распространение алюминия в природе

По распространенности в природе алюминий занимает третье место после кислорода и кремния и первое – среди металлов. Его содержание в земной коре составляет 8,80 %. В свободном виде алюминий в силу своей химической активности не встречается. Известно несколько сотен минералов алюминия. Важнейшее из них бокситы $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, алунит $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, нефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Он входит в состав многочисленных полевых шпатов: ортоклаза, альбита, а также цеолита, слюд. Для алюминия характерна отчетливо выраженная концентрационная дифференциация в зависимости от породы. Ультраосновные породы содержат в среднем около 0,45 % алюминия, а в осадочных породах (глинах, сланцах) его количество возрастает до 10-11 %. Кислые, средние и основные породы (граниты, диориты, базальты) занимают промежуточное положение – 7-9 % (Орлов Д.С., 1985).

Геохимические особенности алюминия определяются его большим сродством к кислороду (в минералах алюминий входит в кислородные октаэдры и тетраэдры), постоянной валентностью (+3), слабой растворимостью большинства природных соединений. В эндогенных процессах при застывании магмы и формировании изверженных пород алюминий входит в кристаллическую решетку полевых шпатов, слюд и других минералов – алюмосиликатов. В биосфере алюминий – слабый мигрант, его мало в организмах (кларк – $5 \cdot 10^{-3}$ %) и гидросфере (Перельман А.И., 1972). Схема биогеохимического круговорота алюминия представлена на рисунке 51 (Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

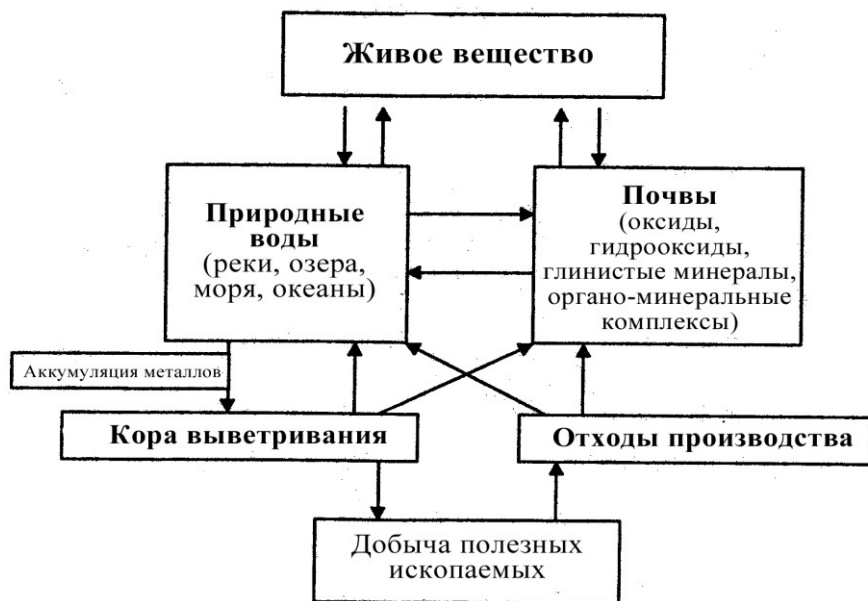


Рис. 51. Биогеохимический круговорот алюминия

В гумидных ландшафтах алюминий входит в состав органоминеральных коллоидов почв, Al^{3+} сорбируется глинами и гумусом. Под защитой органических коллоидов алюминий мигрирует и в болотных водах. Связь с кремнием при этом частично нарушается, что приводит к образованию гидроксидов алюминия, минералов бемита и гидраргиллита. Все же значительная часть алюминия остается в составе каолинита и других глинистых минералов. Слабая подвижность этого элемента определяет остаточное накопление его гидроксидов в коре выветривания влажных тропиков и образование бокситов. Миграция алюминия в меньшей степени зависит от окислительно-восстановительных условий, т. к. он обладает постоянной валентностью. В то же время амфотерность этого элемента обеспечивает его зависимость от кислотно-основных условий среды: в сильно кислой среде он ведет себя как катион, а в сильно щелочной – образует анионные комплексы. В нейтральных и слабощелочных водах степей и пустынь он практически не мигрирует, наиболее высока подвижность алюминия в сильно кислых водах вулканических районов и зон окисления сульфидов. В сильнощелочных термальных и холодных содовых водах этот элемент интенсивно мигрирует в анионной форме AlO_2^- . С этими процессами связано образование давсонита $[NaAl(CO_3)(OH)_2]$ и других минералов алюминия, местами формирующих крупные залежи.

В ноосфере алюминий играет исключительно важную роль не только благодаря высокому кларку, но и из-за ценных его свойств. Технофильность алюминия равна 10^7 , что почти в 100 раз ниже, чем у железа (Перельман А.И., 1989; Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

Биогеохимия алюминия в почвах весьма своеобразна и во многом отличается от биогеохимии железа и марганца. Его содержание в речных и озерных водах обычно составляет 0,02-0,03 мг/л, в щелочных водах может достигать 0,5-0,7 мг/л, а в некоторых подземных водах – несколько миллиграммов в 1 л (Сапожников Д.Г., 1968). Известны факты высоких концентраций алюминия в водах подзолистых почв (3-5 мг/л), а после их известкования даже 25-120 мг/л (Левин Ф.И., Субботина Е.Н., 1963).

В сильнокислой среде алюминий ведет себя как простой или сложный катион и его концентрация достигает 60-90 мг/л. В присутствии серной кислоты (при переменном Eh и окислении сульфидов) образуются растворимые алюминиевые квасцы, которые мигрируют в почвах и водах аккумулятивных ландшафтов, участвуя в формировании кислых приморских солончаков или кислых болотных пестроцветных глин и почв. Катионы алюминия (Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $AlHCO_3^{2+}$) сложны и разнообразны; с подвижным кремнеземом они образуют осадки коагелей, позже переходящие в гидрогенные глины. В нейтральной среде алюминий присутствует в виде комплексного аниона. В щелочной среде образуются достаточно растворимые алюминаты, в которых алюминий ведет себя как комплексный анион. Окислы алюминия в составе ультрапресных вод составляют 1-3 % от суммы растворенных веществ, т. е. значительно меньше, чем окислы кремнезема и железа. Алюминий (как и железо) способен давать растворимые комплексные соединения с простыми оксикислотами (муравьиной, уксусной, щавелевой, янтарной, винной и др.), а также с гумусовыми кислотами и особенно с

фульвокислотами (Пономарева В.В., 1940; 1949). В виде таких соединений алюминий может относительно легко выноситься из почв элювиальных ландшафтов и накапливаться в почвах и наносах аккумулятивных ландшафтов. В экспериментальных условиях вынос алюминия может быть более интенсивным, чем вынос кремния (Ковда В.А., 1985).

Содержание алюминия в почвах обусловлено главным образом присутствием полевых шпатов и глинистых минералов и отчасти слюд, эпидотов, граната, корунда и других богатых алюминием первичных минералов. Может присутствовать и свободный глинозем в виде разнообразных гидроксидов алюминия (бемит, диаспор, гидраргиллит) в аморфной или кристаллической форме. Валовое содержание алюминия в почвах обычно колеблется от 1-2 до 15-20 %, а в ферраллитных почвах тропиков и бокситах может превысить 40 % (Белицина Г.Д., Василевская В.Д., Гришина Л.А. и др., 1988).

На содержание алюминия определенным отпечатком накладывает почвообразовательный процесс. В зависимости от типа почвы меняется как среднее содержание этого элемента в почвенной толще, так и его распределение по генетическим горизонтам. Значение алюминия в почвообразовании и плодородии почв, согласно Д.С. Орлову (1985), определяется следующими положениями: 1) высокое содержание алюминия в почвах и его участие в формировании алюмосиликатов обуславливает его ведущую, наряду с Si, O и C, конституционную роль. Следует упомянуть, что алюмосиликаты – наиболее распространенные минералы, составляющие до 85 % массы земной коры. При этом какое-либо специфическое влияние алюминия на морфологические признаки почв не выражено; 2) алюминий обладает достаточно высокой реакционной и миграционной способностью и образует многообразные формы соединений. Он активно участвует в перераспределении вещества по почвенному профилю, а его соединения и характер их распределения могут быть использованы для диагностики почв и некоторых процессов; 3) алюминий участвует в формировании потенциальной (обменной и гидролитической) кислотности почв; 4) повышенное содержание подвижных соединений алюминия небезразлично для растений; в их присутствии образуются труднорастворимые фосфаты алюминия, фосфор которых при старении и кристаллизации осадков становится мало доступным растениям. Кроме того, алюминий токсичен для многих растений: уже при концентрации его в растворе, равной 2 мг/л, наблюдается резкое ухудшение развития корневой системы, нарушается углеводный, азотный и фосфатный обмен. Более высокие концентрации алюминия вызывают резкое снижение урожая зерновых культур и даже их гибель. С.В. Зонн и А.П. Травлев (1992), рассматривая роль алюминия в почвообразовании, делают три концептуальных вывода: 1) темпы высвобождения оксидов алюминия из минералов обуславливаются снижением увлажнения и тепла вплоть до пустынных карбонатно-щелочных и глеево-кислых почв тундры; 2) одними из ведущих факторов, влияющих на высвобождение оксидов алюминия, являются организмы и их мортмасса. Со снижением тепла и повышением атмосферного увлажнения возрастает продуцирование гумусовых кислот, усиливается образование алюмофульватных соединений, приобретающих подвижность и повышенный вынос, чем определяется относи-

тельное накопление гумусо-железистых соединений кварца и кремнезема в почвах ниже гумусово-аккумулятивного горизонта. При повышении гидротермических показателей возрастает вынос всех соединений, включая SiO_2 ; Al- и Fe-оксиды снижают подвижность, несмотря на относительно большее увлажнение. При высоких термических (степных, пустынных) режимах оксиды алюминия наименее активны. Высвобождение их из минералов затруднено, и они теряют свое диагностическое значение; 3) высотный (вертикальный) фактор в пределах субтропической и тропической зон усиливает аллитизацию, интенсифицирует воздействие гумусовых и других кислот. В полярных и умеренно-полярных условиях вынос алюминия и железа усиливается, чем и обуславливаются различия в относительном повышении диоксида кремния в верхней толще почв.

По данным Д.С. Орлова (1985), алюминий в почвах представлен соединениями с резко различной растворимостью, а для почв гумидных областей (подзолистые, дерново-подзолистые, желтоземы) характерно присутствие не только легкорастворимого, но и обменного алюминия. Возможные формы соединений алюминия в почвах очень разнообразны. Это оксиды и гидроксиды алюминия; содержащие алюминий минералы-соли; простые и комплексные соединения алюминия с органическими веществами и, наконец, алюмосиликаты.

С.В. Зонн и А.П. Травлеев (1992) выделяют следующие группы и формы соединений алюминия в почвах:

А. Основные, или первичные, группы соединений алюминия.

1. Силикатные, входящие в состав первичных минералов.
2. Несиликатные (свободные), высвобождающиеся при выветривании из первичных минералов, которые состоят:

- а) из окристаллизованных оксидов и гидроксидов;
- б) аморфных – первичных оксидов.

В. Производные соединения алюминия.

1. Органо-минеральные комплексы.
2. Экстрагируемые, или активные, подразделяемые на:
 - а) алюмоорганические соединения или комплексы;
 - б) обменные;
 - в) необменные.

Содержание тех или иных групп и форм алюминия в почвах и их соотношения имеют большое значение для установления направления и интенсивности почвообразовательного процесса. Чтобы определить каждую форму в отдельности, используют ряд методов последовательного извлечения алюминия со снижающейся растворяющей силой (Гахамани А.Б., 1977).

Силикатный алюминий определяется по разности между валовым содержанием и его количеством, переходящим в 1 н. NaOH вытяжку (метод Дюшофура-Сушь). Окристаллизованные соединения алюминия извлекаются из почвы вытяжкой Тамма. Для извлечения алюмоорганических комплексов существует много различных методов. Все они по принципу действия могут быть разделены на две большие группы: 1) комплексобразующие: экстракция производится растворами органических низкомолекулярных кислот (щавелевая, лимонная, винная) и ЭДТА-неор-

ганическими соединениями (пирофосфаты, фториды); 2) растворяющие: с использованием растворов.

Для извлечения экстрагируемого алюминия используют ацетат-аммонийные буферные растворы с рН 4,8. Обменный алюминий вытесняют из почв нормальными не буферными растворами нейтральных солей (BaCl_2 , CaCl_2 , NaCl , KCl , NH_4Cl).

Для извлечения поглощенных ионов алюминия почва обрабатывается ацетатом натрия, затем отмывается от вытеснителя; основные соли алюминия, образовавшиеся в почве, при помощи бикарбоната натрия разрушаются и переводятся в его гидроокиси. Последние при помощи фторида натрия переводятся в едкий натрий; едкий натрий, образованный в обеих суспензиях, определяется общепринятыми методами. По разности количества едкого натрия, определенного в суспензии исходной почвы и суспензии почвы, обработанной ацетатом натрия и NaF , находят количество поглощенных ионов алюминия.

Количество экстрагируемого алюминия в кислых почвах гумидных районов колеблется от 0 до 20-30 мг-экв./100 г, а количество обменного Al^{3+} – до 8-10 мг-экв./100 г. Концентрация и формы соединений алюминия в почвенном растворе регулируются главным образом степенью кислотности или щелочности раствора (Орлов Д.С., 1985).

По данным С.В. Зонна и А.П. Травлеева (1992), в одних почвах соединения алюминия могут быть как бы законсервированными карбонатно-кальциево-магниевыми оболочками и находиться в неизменном состоянии, пока существует их защита. Другие почвы содержат преимущественно в различной степени окристаллизованные оксиды и гидроксиды алюминия, а также в различных соотношениях слабо окристаллизованные и аморфные формы окисного типа. Эти последние составляют преимущественно илистую и коллоидную фракции почв. В процессе почвообразования в них образуются подвижные ионные фракции алюминия: экстрагируемые, обменные и необменные формы, находящиеся в физико-химических связях с дисперсной частью почв. Несиликатные формы соединений алюминия переходят в почвенный раствор в результате разрушения минералов или замещения ионов алюминия другими катионами при воздействии нейтральных и сильнокислых растворов. С учетом различия связи форм оксидов и ионов алюминия в кристаллических решетках минералов и продуктах обмена С.В. Зонн и А.П. Травлеев (1992) все соединения алюминия разделяют на три класса.

Первый класс. Преобладание первичных силикатов и малое содержание в почвах оксидов алюминия. Переход последних в несиликатные формы крайне затруднен как в кислой, так и в щелочной среде. Этот класс составляют три группы почв:

1) песчаные и супесчаные кварцево-сиаллитные почвы с большим и малым содержанием ила и оксидов алюминия. Выход из кристаллической решетки минералов очень затруднен, как в кислой, так и в нейтральной реакции среды, особенно в жестких гидротермических условиях;

2) почвы аллитного состава со значительным преобладанием несиликатных оксидов алюминия (до 30 %), но подвергающихся, особенно при накоплении с поверхности органических веществ (подстилка, торф), тотальному разрушению силикатов и выносу их продуктов разрушения в

виде оксидов и гидроксидов алюминия. В составе несиликатных оксидов алюминия преобладают слабо окристаллизованные и аморфные формы, а также полимерные алюмоорганические соединения, образующиеся в кислой среде с резко выраженным элювиальным ЭПП;

3) силикатно-карбонатные и остаточно-карбонатные почвы с преобладанием силикатных форм оксидов алюминия, несиликатные формы с преимущественным преобладанием окристаллизованных, находящихся под защитой карбонатов с возрастанием при элювиировании несиликатных форм в составе ила. Почвы сухих и типичных степей, а также (местами) под степной и лесной растительностью, от песчаных до глинистых. Для всех трех групп типично стабильное или относительно снижающееся с глубиной содержание диоксида кремния.

Второй класс. Почвы с несиликатными оксидами алюминия и железа аллитного, ферраллитного, ферритного состава, гумусово-аллитно-силикатные и близкие к ним группы почв. Резервы сиаллитных первичных минералов минимальны; несиликатные оксиды алюминия, составляющие более 50 %, представлены всеми формами, обязанными своим образованием гидрометрическим и биогеохимическим трансформациям минеральной части почв. Роль органических соединений минимальна, за исключением некоторых частных случаев. Основу минеральной массы составляют вторичные минералы аллитной группы, часто замаскированные оксидами железа или с преобладанием последних при небольшом содержании устойчивых каолинитовых образований. Формируются в условиях от нейтральной до кислой среды, нередко в присутствии остаточно-карбонатных образований. Под защитой гумусовых соединений формируются переходные аллитеналлитные образования. Во втором классе выделены пять групп почв:

1) почвы с преобладанием аллитных ЭПП, формируются в условиях достаточного накопления органического вещества в разных видах; несиликатный алюминий преобладает над силикатным железом (>50). Почвы, как правило, кислые, переувлажненные и потенциально могущие перейти в латеритные образования при застойном накоплении гидроксидов алюминия. В составе минеральной части преобладает каолинит, слабо окристаллизованные и аморфные формы гидроксидов алюминия. Мощность толщи варьируется: >10 м на равнине и 1-1,5 м в горах выше 3500 м над уровнем моря, где они выражены наиболее типично;

2) ферраллитные почвы, которые формируются в переменновлажных условиях, вследствие чего в них преобладают окристаллизованные и в меньшей мере аморфные оксиды алюминия. Первичные минералы, присутствующие в количестве 20-30 %, представлены преимущественно диоксидом кремния. В минералогическом составе, помимо оксидов алюминия, присутствуют оксиды железа в виде гетита, гематита, а также аморфные соединения. В зависимости от почвообразующих пород почвы могут быть от песчаных до глинистых, аллитферритность их устанавливается не только по всей массе почвы, но и по молекулярным соотношениям $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в иле. Это особенно касается почв легкого гранулометрического состава, т. к. в них много SiO_2 и он «провоцирует» феррсиаллитную природу выветривания почвообразования;

3) ферритные аллитно-железистые почвы с содержанием оксидов алюминия до 20-30 % и оксидов железа от 18 до 60-65 %. Они представлены типично ферритными почвами суглинистого состава, сильно распыленными и подверженными интенсивной эрозии. Преобладают окристаллизованные формы оксидов алюминия при незначительности содержания всех остальных форм. Из минералов характерен каолинит, подвергающийся частичному разложению;

4) ферраллитные гидроксидные почвы, сходные с почвами 3 группы и отличающиеся от них преобладанием оксидов алюминия и большей гумусированностью. Отсюда значительное образование полимерных соединений оксидов алюминия и большее их элювирование при меньшей или близкой к почвам 3 группы кислотности. Формируются почвы в кислой среде с преобладанием слабо окристаллизованных форм алюминия;

5) вертисоли аллит-сиаллитные – специфическая для тропиков группа тяжелоглинистых почв со слабым элювированием и частым присутствием остаточных плотных конкреций карбоната кальция. Отнесение их к данной группе основывается и на составе ила. В нем молекулярные отношения $SiO_2 : R_2O_3$ очень часто имеют значение $>2,5$. Почвы формируются в щелочной или нейтральной среде. Не исключено, что эта группа может относиться к палеопочвам, образовавшимся в результате осушения заболоченных территорий. Оксиды алюминия составляют более 20-30 % в окристаллизованной форме.

Третий класс составляют галломорфные и глеевые почвы, но они рассматриваются авторами данной классификации (Зонн С.В., Травлеев А.П., 1992) только в тропическом варианте.

В зависимости от физико-химических условий среды и формы соединений алюминий по-разному мигрирует и аккумулируется в почвах. По данным Т.В. Аристовской (1980), высвобождение алюминия при деструкции минералов может происходить либо в результате усиленного выноса всех остальных более подвижных в соответствующих условиях химических элементов, либо вследствие разрушающего воздействия на алюмосиликаты микробных метаболитов, образующих с алюминием комплексные соединения. В первом случае алюминий может накапливаться в виде минерального остатка, в последнем же он сразу подвергается хелатизации, связывается в металлорганический комплекс и приобретает подвижность.

Подвижность алюминия в почвах обусловлена в значительной степени его способностью к образованию органо-минеральных комплексов, в составе которых он может мигрировать в широком диапазоне pH. В основе механизма мобилизации алюминия из кристаллических решеток алюмосиликатов часто лежат реакции хелатизации. Образующиеся при этом алюмоорганические соединения широко распространены в природе, их появление в почвах – результат воздействия продуктов разложения растительных остатков и специфических гумусовых кислот на алюмосиликаты почвообразующей породы. В подзолистых почвах они присутствуют в форме органо-минеральных комплексов, образованных алюминием с гумусовыми кислотами. В иллювиальных горизонтах подзолов в значительных количествах закрепляются и накапливаются алюмоорганические соединения фульвокислот (Пономарева В.В., 1964).

Комплексные соединения алюминия не только постоянно образуются в профиле почвы в результате взаимодействия продуктов превращения растительных остатков с алюмосиликатами породы, но и поступают в нее уже в готовом виде с растительным опадом (Родин Л.Е., Базилевич Н.И., 1965).

По мнению Т.В. Аристовской (1980), поступившие в почву и образовавшиеся в ней алюмоорганические соединения в зависимости от конкретной экологической обстановки могут либо минерализоваться, либо выноситься за пределы почвенного профиля, либо консервироваться и закрепляться в составе гумусовых веществ. В почвах влажных тропиков преобладают процессы минерализации и выноса алюмоорганических комплексов, а в почвах подзолистой зоны достаточно хорошо выражены процессы их консервации. Согласно воззрениям автора, разложение низкомолекулярных комплексных соединений алюминия и алюмоорганических комплексов фульвокислот происходит под влиянием микроорганизмов. Участие микроорганизмов в цикле превращения алюминия, который включает несколько процессов: мобилизацию алюминия из первичных и вторичных минералов, разложение (минерализацию) алюмоорганических соединений и аккумуляцию гидроокиси алюминия, представлено на рисунке 52 (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

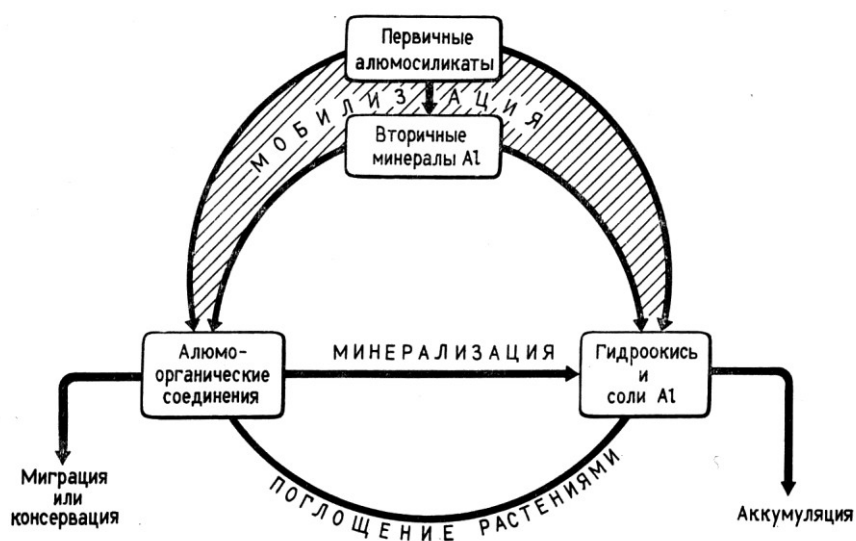
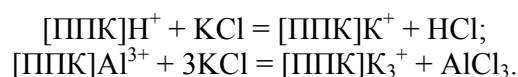


Рис. 52. Цикл превращения алюминия в почвах

Процессы минерализации алюмоорганических комплексных соединений связаны с жизнедеятельностью грибов и микроорганизмов группы микоплазм – Metallogenium. В присутствии органоминеральных соединений алюминия или железа гифы грибов *Penicillium* sp. в симбиозе с *Metallogenium* покрываются отложениями гидроокисей соответствующего металла. Из этого Т.В. Аристовская (1980) делает заключение о причастности микроорганизмов типа *Metallogenium* в накоплении алюминия в почвенном профиле. Один из важных механизмов мобилизации алюминия из кристал-

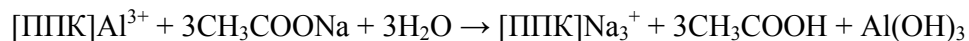
лических решеток алюмосиликатов – хелатизация. В этом процессе участвуют, с одной стороны, агрессивные продукты микробного синтеза и микробного разложения растительных остатков, с другой – специфические органические вещества почвы – гумусовые кислоты. Образующиеся алюмоорганические соединения широко распространены в почвах. Эти соединения не только образуются в самой почве, но и поступают в нее с растительными остатками в виде комплексов алюминия с органическими кислотами, аминокислотами и белками. Далее в зависимости от экологических условий эти соединения в почве претерпевают различные превращения: выносятся за пределы почвенного профиля, минерализуются, закрепляются в составе гумусовых веществ (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

Рассматривая вопросы, связанные с содержанием алюминия и трансформацией его соединений в почвах, нельзя обойти проблему кислотности почв и роли в ней ионов алюминия и водорода. В настоящее время различают следующие формы почвенной кислотности: 1) актуальная кислотность; 2) потенциальная кислотность, которая подразделяется на обменную и гидролитическую. Актуальная кислотность обусловлена наличием в почвенном растворе угольной кислоты, органических кислот, гидролитически кислых солей, а также других компонентов, проявляющих кислые свойства. В числе последних наибольшее влияние оказывают ионы алюминия, причем его кислотные свойства соизмеримы с кислотными свойствами таких кислот, как угольная и уксусная. Обменная кислотность обусловлена обменно-поглощенными катионами водорода и алюминия и проявляется при действии растворов нейтральных солей:



При этом хлорид алюминия подвергается гидролитической диссоциации с образованием слабого основания и сильной кислоты, которая также подкисляет почвенный раствор. Правда, К.К. Гедройц (1955) исключает причастность ионов алюминия к обменной кислотности почв. По его представлениям, обменная кислотность почвы обусловлена присутствием в твердой фазе почвы именно ионов водорода, способных к обмену на катионы нейтральных солей и переходу в почвенный раствор. Гидролитическая кислотность почвы обуславливается присутствием в почве ионов водорода, не вытесняемых нейтральными солями из поглощающего комплекса, но способных к замещению (обмену) на другие катионы при обработке почвы растворами щелочей или гидролитически щелочных солей (Аскинази Д.Л., 1973). Согласно определению К.К. Гедройца (1955), гидролитической кислотностью следует называть разность между количеством кислотности, найденной при обработке почвы растворами CH_3COONa и KCl . Иными словами, считать гидролитической только приращения кислотности за счет введения аниона слабой кислоты. В.А. Чернов (1959) не исключает участие ионов алюминия в формировании гидролитической кислотности. Н.П. Ремезов (1991) же отвергает такую возможность, исходя из того, что из почв, обладающих только гидролитической кислотностью, алюминий, как правило, не извлекается. «В настоящее время, – пи-

шет Д.С. Орлов (1985), – нет оснований противопоставлять гидролитическую и обменную кислотность или считать, что природа их различна... Нет сомнений и в том, что алюминий также участвует в формировании гидролитической кислотности, но поскольку рН равновесного раствора приходится на область минимальной растворимости гидроксида алюминия, то после вытеснения Al^{3+} из ППК он полностью выпадает в осадок (или даже остается на месте, в ППК, но превратившись в $Al(OH)_3$):



Поэтому алюминий можно обнаружить в вытяжках раствором КСl (обменная кислотность) и он не обнаруживается в вытяжках, приготовленных с помощью растворов гидролитически щелочных солей».

4.2.1.3. Значение алюминия в жизни растений

Алюминий – обычный компонент всех без исключения растений. Этот вывод был сделан Е.Т. Wolff еще в 1847 г. В своей книге «Die chemische Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur und Pflanzenphysiologie» он приводит первые систематизированные данные по количественному содержанию этого элемента в органах растений, принадлежащих к самым различным ботаническим семействам. По данным А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989), среднее содержание в них алюминия составляет около 200 мг/кг сухой массы. Однако количество этого элемента широко варьирует в зависимости от почвенных условий и биологических особенностей растений. Некоторые виды накапливающих алюминий растений могут содержать его более 0,1 % сухой массы. Так, Е.М. Cheney (1955) показал, что большинство растений в среднем содержат менее 0,1 % алюминия, накопители алюминия – 0,2 %; старые листья у некоторых видов в отдельных случаях могут содержать его до 1,5 %. Высокой способностью накапливать алюминий, как правило, обладают древесные породы, растущие на очень кислых почвах. Изучение распределения этого элемента внутри растения показало, что корни обычно накапливают значительно больше, чем надземные органы; в листьях содержание алюминия, как правило, выше, чем в стеблях (Потатуева Ю.А., 1964).

Алюминий поступает в корни растений в виде ионов. Согласно Э.Л. Климашевскому (1991), поглощение этого элемента из почвенного раствора проходит в две фазы: вначале в течение 1 ч быстро и затем медленно. Первая фаза поступления ионов алюминия в растения – накопление их в свободном пространстве, вторая – внутри клеток. Поступая в свободное пространство, он активно взаимодействует с клеточными стенками, поверхностью протопластов, осаждается в виде гидроокиси или фосфатов. Часть ионов, преодолев мембранный барьер, поступает в протопласты. Это приводит к их взаимодействию с веществом цитоплазмы, накоплению в ядрах и митохондриях.

Необходимость алюминия для роста и развития растений, в частности, для папоротников, впервые была подмечена в 1913 г. Е. Kratzmann. Он обнаружил, что споры папоротника не способны образовывать нормальный гаметофит при отсутствии в питательной среде алюминия. Спустя

9 лет J. Stoklasa (1922) провел первые глубоко продуманные эксперименты по изучению необходимости этого элемента для роста и развития растений. Он, выращивая гидрофиты в водной культуре и в культуре силикатного геля с добавлением алюминия и без него, пришел к заключению о необходимости алюминия для их жизнедеятельности. Некоторые из опытных растений не способны были нормально расти без алюминия и погибали. Так, *Glucegia aquatica* в условиях силикатной культуры погибала на 22-й день при исключении алюминия, а *Juncus effuses* в водной культуре – через 56-69 дней. Под влиянием алюминия наблюдалось улучшение роста овса, пшеницы и ячменя.

Результаты исследований J. Stoklasa (1922) привлекли внимание многих физиологов и агрохимиков. Так, A.L. Sommer (1926) поставила опыты с горохом и просом. Для этих целей она использовала питательные смеси, подвергнутые специальной очистке от загрязнения алюминием. Согласно полученным ею данным, горох практически не реагировал на включение в питательную смесь алюминия, в опыте же с просом наблюдалось повышение урожая с 0,20 г в контроле до 4,98 г. Она подметила, что этот элемент стимулирует завязывание семян.

Наш соотечественник И.В. Зеленский (1927) одним из первых изучил реакцию мезофильной и ксерофильной форм пшеницы на алюминий. Включение его в питательную смесь стимулировало дыхание и рост растений мезофита, тогда как ингибировало дыхание и рост ксерофита. По данным М.Я. Школьника (1974), концентрации алюминия в питательном растворе порядка $1 \cdot 10^{-4}$ М при значении pH 3,6 стимулируют рост корней, а иногда и надземных органов. Это согласуется с результатами исследований С.В. Зонна и А.П. Травлеева (1992), показавших положительное влияние небольших доз алюминия (до 20 мг/кг песка) на рост и развитие корней и надземных органов растений.

Г.И. Голетиани (1965) установил, что обогащение поглощающего комплекса ферраллитных почв, т. е. красноземов, ионами алюминия положительно влияет на рост сеянцев чайного растения. Даже при добавлении алюминия до 90 мг/100 г почвы повышается прирост растительной массы на 6 % от контроля. И.Ф. Собашвили (1959) так же не наблюдал отрицательного действия данного элемента на рост и урожайность чайного листа при содержании обменного алюминия до 60-80 мг/100 г почвы.

На основании вышеизложенных результатов исследований, С.В. Зонн и А.П. Травлеев (1992) делают заключение, что нет необходимости предпринимать меры для устранения или хотя бы снижения количества алюминия в красноземах и желтоземах под чайными плантациями, т. к. он не оказывал отрицательного влияния на рост и развитие растений.

R.J. Bennet, C.M. Vreen и M.V. Feу изучали действие различных концентраций алюминия на строение корневого чехлика и рост главного корня проростков кукурузы, а также на распределение аминокислот и изменение ультраструктуры клеток корневого чехлика. Исследования показали, что концентрации алюминия до 1,25 мг/л стимулировали рост корней и увеличивали средний объем чехлика. При этом общее количество клеток чехлика возрастало, а объем клеток его периферических слоев уменьшался. Количе-

ство свободных, отделившихся от чехлика, клеток также уменьшалось, что свидетельствовало о действии алюминия на механизм, регулирующий этот процесс. J. Hoddinott и C. Richter в своих опытах с фасолью наблюдали рост стебля, увеличение ассимиляционной поверхности листьев и повышение интенсивности фотосинтеза при введении алюминия в питательную смесь Хогланда. Алюминий, способствуя увеличению числа и размеров клубеньков, оказывает положительное влияние на симбиотическую азотфиксацию бобовыми культурами (Шестаков А.Т., 1940).

В отношении роли алюминия в жизнедеятельности растений существуют три точки зрения: 1) алюминий – стимулятор роста растений (Диви Э., 1972); 2) алюминий – необходимый элемент для растений, нужный в очень малых количествах, выше которых он ядовит (Ганжа Б.А., 1941; Школьник М.Я., 1973); 3) алюминий – необходим некоторым растениям и совсем не нужен другим (Костычев С.П., 1933; Авдонин Н.С., 1969).

В пользу необходимости алюминия говорят следующие факты. Этот элемент, хотя и не входит в состав истинных металлоферментов, в качестве специфического металла участвует в активировании некоторых ферментов. Так, по данным М.Я. Школьника (1974), он является специфическим активатором аскорбинооксидазы. Обнаружено, что алюминий – специфический активатор сукцинатдегидрогеназы и пектинполигалактуроназы, и наряду с медью и железом активирует деятельность пиридоксальных ферментов (Magistad В.С., 1925). Большой интерес представляют сообщения о присутствии этого элемента в высокомолекулярных соединениях. Алюминий обнаружен в высокоочищенных препаратах РНК, ДНК и в фитохроме. Это, по мнению Э.Л. Климашевского (1991), указывает на возможность участия алюминия в сохранении необходимой конфигурации молекул нуклеиновых кислот.

Действие на растение и превращение алюминия в растениях зависят от обеспеченности их другими элементами. Так, М.Я. Школьник (1974) указывает на важную связь алюминия с фосфором и органическими кислотами. По его данным, алюминий оказывает положительное влияние на поглощение растениями фосфора. Это, по мнению автора, обусловлено стимулированием дыхания. Наиболее интенсивное поступление фосфора в растения наблюдается при отношении Al : P, равном 1:5. Увеличение концентрации алюминия в почвенном растворе до 10^{-1} М снижает поступление фосфора в растения. Тот факт, что алюминий накапливается в значительных количествах в корнях и слабо поступает в надземные органы, позволяет предполагать, что этот элемент образует в корнях малоподвижные комплексы с органическими и минеральными веществами, которые используются растением лишь постепенно.

Ю.А. Потатуева (1964) считает, что алюминий не вызывает повреждений, если он образует в растениях оксалат алюминия по типу оксалата кальция. Интересен и тот факт, что растения, развивающиеся на очень кислых почвах и поглощающие много алюминия, одновременно обладают способностью накапливать в тканях корней значительные количества кальция.

Алюминий влияет на окраску листьев и цветков растения, обуславливая голубое окрашивание отдельных участков красных цветков при внесении

данного элемента в питательную среду. По мнению Ю.А. Потатуевой (1964), алюминий регулирует дисперсные системы коллоидов и тем самым оказывает влияние на концентрацию антоциантов в клетках.

Алюминий играет важную роль в повышении устойчивости растений к неблагоприятным факторам окружающей среды: засухе, высоким и низким температурам и засолению почвы (Школьник М.Я., 1974).

Растения обладают неодинаковой чувствительностью к высоким концентрациям алюминия в почвенном растворе. Так, P. Vose (1962; цит. по: Потатуевой Ю.А., 1964) в опытах с 20 сортами различных зерновых культур наблюдал неодинаковую их устойчивость к высоким концентрациям алюминия в питательном растворе. J. Bouer (1976) установил зависимость алюмоустойчивости растений от типа почв (табл. 17).

Таблица 17. Токсичность алюминия для отдельных культур в зависимости от содержания обменного алюминия и типа почвы

Культура	Порог токсичности обменного Al, мг/100 г	Тип почвы
Табак	25	Ферраллитные
Хлопчатник	25	Ферраллитные
Арахис	50	Ферраллитные
Кукуруза	120	Ферраллитные
Чайный куст	265г	Ферраллитные
Сахарный тростник	180–720	Гидроморфные
Рис	25–50	Гидроморфные

M. Osaki, T. Watanabe и T. Tadano (1997) для изучения механизма воздействия ионов алюминия на рост и поглощение питательных элементов естественной растительностью тропиков, а также прорастание их семян, провели вегетационный опыт в условиях гидропоники. На основе результатов опытов растения были разделены на две группы: чувствительные к алюминию со средней толерантностью, рост которых снижался при низком и высоком содержании алюминия; толерантные, на рост которых алюминий либо не оказывал влияния, либо оно было выражено слабо. Последние были далее классифицированы на основе количества аккумулируемого алюминия на три группы: не аккумулирующие, аккумулирующие только корневой системой, аккумуляторы (в которых алюминий аккумулируется как в надземной, так и подземной частями растений). Внесение этого элемента стимулировало рост толерантных растений и поглощение ими азота, фосфора, калия, в то же время снижало рост растений, чувствительных к алюминию, и поглощение ими элементов минерального питания. Алюминий ингибировал поглощение кальция и магния большинством растений, но на некоторые виды, адаптированные к низкой кислотности, не оказывал никакого влияния. Растения, приспособленные к низкому рН, плохо росли в отсутствие алюминия.

Растения неодинаково чувствительны к алюминию. А.И. Мещеряков (1937) расположил полевые культурные растения по степени чувстви-

тельности к алюминию в следующем порядке: сахарная свекла > белая горчица > лен-долгунец > конопля > яровая пшеница > яровой ячмень > морковь > картофель > кенаф > подсолнечник > овес > горох > горчица > люпин > яровая рожь. Н.С. Авдонин (1969) также предпринял попытку классифицировать культурные растения по чувствительности их к этому элементу. К самым чувствительным к присутствию подвижных форм алюминия в почве он отнес тимофеевку луговую и овес. Во вторую группу попали кукуруза, просо, чумиза и люпин. В третью группу растений (с повышенной чувствительностью к алюминию) вошли горох, репа, фасоль, гречиха, ячмень, пшеница яровая, лен, турнепс. Самыми чувствительными к алюминию оказались клевер красный, свекла столовая, свекла сахарная, озимая рожь, озимая пшеница и люцерна. Однако по данным Э.Л. Климашевского (1991), этот порядок может быть иным. Т. Wagatsuma и R. Akida (1989) размещают растения по устойчивости к избытку алюминия в питательной среде в следующий ряд: рис > овес > горох > ячмень. Это связано с сортовой спецификой устойчивости растений к алюминию, а также зависит от климатических особенностей, типа почвы и условий минерального питания.

Признаком дефицита алюминия у отдельных видов растений является хлороз листьев. Это особенно ярко проявляется у чая.

4.2.1.4. Алюминий в организме человека и животных

Алюминий входит в состав тканей животных и растений; в органах млекопитающих животных его обнаружено от 10^{-3} до 10^{-5} % сырой массы. Алюминий накапливается в печени, поджелудочной и щитовидной железах. В растительных продуктах содержание его колеблется от 4 мг на 1 кг сухого вещества (картофель) до 46 мг (желтая репа), в продуктах животного происхождения – от 4 мг (мед) до 72 мг на 1 кг сухого вещества (говядина). Известны организмы – концентраторы алюминия, например, плауны (*Lusorodiaceae*), содержащие его в золе до 5,3 %, моллюски (*Helix* и *Lithogina*), в золе которых 0,2-0,8 % алюминия (Ковальский В.В., 1970).

В организме среднего человека алюминия содержится 61 мг; его концентрация в мышечной ткани составляет $(0,7-2,8) \cdot 10^{-4}$, костной ткани – $(4-27) \cdot 10^{-4}$ %, крови – 0,39 мг/л (Эмсли Дж., 1993). В течение 1 сут. содержание его в крови непостоянно: утром 0,018 %, ночью 0,009 % в расчете на золу (Сабадаш Е.В., 1957). Больше всего алюминия содержится в легких, печени, костях, семенниках, головном мозге, особенно в его сосудистых сплетениях и оболочках. Обнаруживается он также и в других органах, но в значительно меньших количествах.

Алюминий, введенный внутривенно, выводится преимущественно почками, при поступлении с пищей основная масса его выделяется с калом. Суточный баланс алюминия для условного человека (в мг): поступление с пищей и жидкостями 45, с воздухом 0,1; выделение с мочой 0,1, с калом 43, с потом 1 и с волосами 0,0006. Суммарная кратность накопления алюминия в организме условного человека составляет 1,55. Если величину всасывания алюминия из желудочно-кишечного тракта принять равной 0,1, то она окажется 15,5 и будет такой же, как у бора (Москалев Ю.И., 1985).

Алюминий, поступивший в организм в малых дозах, не оказывает вредного влияния. Он участвует в образовании фосфатных и белковых комплексов, а также в построении эпителиальной и соединительной ткани, в процессе регенерации костной ткани, влияет на некоторые ферменты крови: активирует или ингибирует в зависимости от дозы. Алюминий влияет главным образом на фосфорный обмен костной ткани. В эксперименте на крысах, длительно получавших перорально алюминий, обнаружено развитие экспериментальной анемии за счет снижения гемоглобина, снижение сопротивляемости к инфекциям, уменьшение роста и плодовитости животных. Отмечено двукратное увеличение содержания алюминия в форменных элементах крови и ее плазме при хроническом алкоголизме, снижение его содержания при нефропатиях и токсикозе беременных (Калистратова В.С., 1990; Черных Н.А, Овчаренко М.М., 2002).

4.2.2. Железо

Физиологическая роль железа в растениях тесно связана с защитной, транспортной, каталитической и оксигеназной функциями гематинов и гемов и концентрацией избыточного количества активного железа в хлоропластах и других клеточных структурах. Защитное действие железа от гамма-радиации базируется на способности его к комплексообразованию, с чем связана стабилизация вторичных структур биополимеров в цитоплазме и ядре клеток.

П.А. Власюк, 1969

Железо, не входя в состав хлорофилла и отличаясь этим от магния, является катализатором в реакциях окисления, сопровождающих процесс образования хлорофилла, и поэтому необходимо для синтеза хлорофилла.

И.Г. Дикусар, 1940

4.2.2.1. Химия и история открытия железа

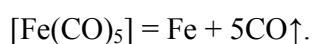
Железо – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 26 и атомной массой 55,847; блестящий, серебристый мягкий металл. В природе встречаются четыре стабильных изотопа железа: ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe и ^{58}Fe , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 5,84; 91,68; 2,17 и 0,31%. Получено также четыре искусственных радиоактивных изотопа ^{52}Fe , ^{53}Fe , ^{55}Fe и ^{59}Fe с периодом полураспада соответственно 7,8 ч, 8,9 мин, 4 г. и 46 сут. Изотоп ^{59}Fe применяется в качестве радиоактивного индикатора.

Электронная структура атома железа: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$; атомный радиус (α -форма) 124,1, ковалентный – 116,5, ионный: Fe^{2+} – 82, Fe^{3+} – 67 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,83, по Оллреду 1,64; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,75, по Клименти 5,43, по Фрезе-Фишеру 7,40 (Эмсли Дж., 1993).

С железом люди познакомились около 5 тыс. лет назад, причем первоначально этот металл ценился в 10 раз дороже золота. В истории челове-

ческой цивилизации этот период именуется железным веком. Древние египтяне, греки, армяне и индейцы Северной Америки пользовались предметами, изготовленными из чистого железа метеоритного происхождения. Это подтверждают археологические находки и в какой-то степени первоначальные названия, данные ему этими народами. Так, в Древнем Египте железо называли «би-ни-пет», что буквально означало «небесный металл», древнегреческое название железа «сидерос» происходит от слова звезда, а в древнеармянском языке железо – «еркат» значит «капнувший с неба». В хеттских текстах XIV в. до н. э. упоминается о железе как о металле, упавшем с неба. Если согласиться с гипотезой, что Вселенная возникла в один момент в результате мощного взрыва, обычно называемого Большим Взрывом («big bang»), сверхновой звезды, то вполне понятно, почему железо падает с неба. Астрономы до сих пор находят свидетельства этого взрыва в движении галактик и микроволновом фоновом излучении, приписываемом первородной вспышке. Разлетевшиеся в результате Большого Взрыва осколки есть астероиды – мини-планеты, с множеством из которых часто встречается планета Земля. Те из них, что сумели пробить броню нашей атмосферы, попадают к нам в виде метеоритов (Герлецкий Е.Д., 1986). Способ получения железа из руды, как отмечает К. Неницеску (1968), был открыт во II тыс. до н. э. народом, жившим когда-то на Кавказе, родственным хеттам – предками адыгов. Вслед за тем применение железа распространилось в Вавилоне, Египте, Греции; на смену бронзовому веку пришел железный век. Гомер в 23-й песне «Иллиады» рассказывает, что Ахилл наградил диском из железной крицы победителя в соревновании по метанию диска. Железо как художественный материал использовалось с древности в Египте (подставка для головы из гробницы Тутанхамона около Фив, середины 14 века до н. э., Музей Ашмола, Оксфорд), Месопотамии (кинжалы найденные около Кархемиша, 500 г. до н. э., Британский музей, Лондон), Индии (железная колонна в Дели, 415 г. н. э.). (Ковальский В.В., 1972). По поводу происхождения названия элемента существуют две точки зрения. Одни полагают, что название произошло от санскритского джалъжа – металл, руда; другие кладут в основу санскритский корень – жель, означавший «блестеть, пылать». В романских языках сохранился корень названия, данного римлянами (например французское fer, итальянское ferro). Химический символ Fe железо получило от латинского «феррум», что означает «железо» (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Из 14 электронов III оболочки атома железа 4 неспарены, а 2 электрона из внешней оболочки легко переходят в неспаренное состояние. В соединениях железо может проявлять валентность 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +8, однако для него более обычны валентности +2 и +3. Энергия ионизации при последовательном переходе от Fe⁰ к Fe⁵⁺ равна 7,893; 16,18; 30,65; 57,79 кДж/моль; сродство к электрону – 0,58 эВ. Химически чистое железо получают электролизом растворов солей железа или термическим разложением пентакарбонила железа:



Известны четыре полиморфные модификации: α -, β -, γ - и δ -железо. Полиморфные превращения железа сопровождаются изменением его кристаллической решетки и физических свойств. По своим химическим свойствам железо – металл средней активности. При обычных температурах оно лишь медленно взаимодействует с кислородом и влагой воздуха, образуя ржавчину $\text{FeO}(\text{OH})$. При нагревании реакционная способность железа резко возрастает, и оно энергично вступает в реакции окисления с галогенами, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом и кремнием, образуя, в зависимости от условий, бинарные соединения различного состава. Наибольшей устойчивостью в обычных условиях обладают соединения Fe^{3+} , несколько меньшей – Fe^{2+} . Устойчивость степеней окисления железа сильно зависит от природы координированных им лигандов. На этом основано действие многих железосодержащих ферментов и молекул-переносчиков кислорода. У железа хорошо выражена способность образовывать комплексные соединения с многими моно-, би- и полидентатными лигандами. Этот элемент может также координировать донорные группы многих аминокислот. Комплексные соединения Fe^{3+} из-за большого заряда этого катиона значительно устойчивее в водных растворах, чем комплексы Fe^{2+} (Князев Д.А., Смарыгин С.Н., 1990).

По геохимической классификации Гольдшмидта, железо относится к числу сидерофильных элементов (типичных металлов), имеющих химическое родство к углероду (с образованием карбонатов), к фосфору (фосфатов), к сере и кремнию (сульфатов, сульфидов, силикатов). К числу таких элементов относятся, кроме железа, его спутники: кобальт, никель, молибден.

4.2.2.2. Распространение железа в природе

По распространенности в литосфере железо занимает среди химических элементов четвертое место, уступая лишь кислороду, кремнию и алюминию. Его кларк в земной коре равен 4,65%. Полагают, что ядро Земли в основном состоит из железа и на его долю приходится более 1/3 массы Земного шара (Заозерский Н.Н., Котляров Р.В., Платонов Ф.П. и др., 1965).

Общее содержание железа в почве зависит от ее происхождения и колеблется в большинстве случаев от 0,05 до 10,0 %. Кларк этого элемента в почвах составляет 3,8 %, однако ожелезненные почвы и почвенные горизонты или конкреции могут содержать 15-20 % и даже 40-60 % железа (Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В., 1998). Минимальное содержание железа – около 0,5 % – свойственно торфяным и песчаным почвам. В серых лесных почвах и черноземах железа содержится до 3-4 %, в бурых лесных почвах оно повышается до 5-6, а в красноземе его среднее содержание в метровом слое достигает 11-12 %. Одной из характерных особенностей педохимии железа является его неравномерное распределение в массе некоторых почвенных горизонтов. Это проявляется в форме видимых глазом скоплений или новообразований, имеющих форму выцветов, примазок, точек, различного рода конкреций. Свободные окислы железа встречаются в виде конкреций, иллювиальных отложений в горизонтах В подзолистых почв, латеритных корок, или равномерно распределены в обрабатываемых почвах благодаря перемешиванию слоев и устойчивым

условиям окисления, сосредотачиваясь преимущественно в иловато-глинистых фракциях с диаметром частиц менее 2 микронов. Такое накопление железа в наиболее тонких фракциях связано с их высокой поглотительной способностью. Железные конкреции обычно встречаются между зимним и летним уровнем грунтовых вод и образуются физико-химическим путем под влиянием чередования окисления и восстановления; в зоне корневых ходов возможно биологическое осаждение железистых конкреций путем окисления закисного железа корневыми выделениями растений. Как показали исследования Т.А. Зубковой и Л.О. Карпачевского (1999;2001), Fe-новообразования являются частью каталитических центров в почве. Они входят в состав как ферментов, так и абиотических катализаторов. Железистые скопления, как правило, обуславливают яркие окраски различных почв: красную, желтоватую, оранжевую, темно-фиолетовую тропических, зеленоватую, синеватую, сизую глеевых, черную и черно-синюю лечебных сероводородных грязей и солончаков. Широко распространены смешанные железисто-марганцевые конкреции и гумусово-железистые новообразования (Орлов Д.С., 1985).

Общепринятой схемы разделения соединений железа в почвах не существует. Почвоведы выделяют две группы: силикатные и несиликатные. Силикатные – условно подразделяются на прочно- и рыхлосвязанные в минералах, а несиликатные – на сильнокристаллизованные, слабокристаллизованные и аморфно-гумусово-железистые. Такое разделение соединений железа обычно применяется для определения генезиса почв и не пригодно для характеристики подвижности железа. Выделенные формы железа определяются в основном визуально и колориметрически (Романов Н.П., Балабко П.Н., 1981). В растениеводстве для оценки обеспеченности растений железом Я.В. Пейве (1961) и Х.П. Починок (1976) считают достаточным определение его валового содержания в почве. Однако К.К. Бергер и П.Ф. Пратт (1965) находят данный показатель для этой цели совершенно непригодным. По их мнению, еще нет хороших химических методов определения содержания доступного железа в почвах. К.С. Стефанский (1983) для агрохимической характеристики почвы рекомендует определить две группы соединений железа: 1) катионы двух- и трехвалентного железа и 2) железо, связанное с органическими и неорганическими лигандами. Первую группу соединений он рекомендует определять в водном экстракте, вторую – в водном экстракте при добавлении концентрированной HCl в соотношении 1:1 и времени взаимодействия экстрагента с почвой 15 мин.

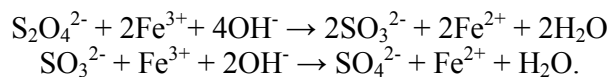
По мнению В.И. Макеевой (1975) и С.А. Барбера (1988), железо в почвах встречается в виде кристаллических и аморфных гидратов окислов, в виде солей, в составе первичных и вторичных силикатов и алюмосиликатов, в адсорбированном состоянии, оно так же может быть связанным с органическими веществами и находиться в ионной форме.

С.В. Зонн (1982) разделяет железо, находящееся в почве, на: 1) валовое; 2) свободное и 3) подвижное. По его градации валовое железо, в свою очередь, подразделяется на две основные группы: а) силикатное, входящее в состав кристаллических решеток первичных и вторичных минера-

лов и б) несиликатное, или свободное, не находящееся в решетке минералов. «Если в отношении силикатного железа, – пишет С.В. Зонн (1982), – понятийных разногласий нет, то в отношении свободного они существуют. Очень часто в качестве синонима свободного железа применяется понятие подвижное железо, что неправомерно, потому что большая часть соединений железа, объединяемых этим понятием, нерастворима и неподвижна и поэтому не может мигрировать в почвенно-коровой толще». Свободное железо автор считает синонимом несиликатного. Оно, по его мнению, не входит в состав первичных и вторичных силикатов, а представляет собой группу окисных, гидроокисных и закисных соединений как в различной степени окристаллизованных, так и аморфных, включающих железоорганические, обменные и водорастворимые соединения. Понятие подвижное железо С.В. Зонн (1982) ассоциирует с органоминеральными и водорастворимыми формами соединений.

Ф. Дюшофур (1970) помимо железа, входящего в первичные минералы, различает четыре состояния железа в почве: 1) коллоидные формы: гидроокись железа, входящая в глинисто-гумусовый комплекс или поглощенная им; 2) обменная и растворимая формы; 3) свободные и нерастворимые формы: гидроокиси железа и кристаллическое железо; 4) псевдорастворимые комплексные формы. Как мы видим, различия между системами разделения железа, находящегося в почве, предложенными С.В. Зонном (1982) и Ф. Дюшофуром (1970), прежде всего номенклатурные, а не принципиальные.

Несиликатные соединения железа определяют методом Мера-Джексона. Согласно методике, почву обрабатывают сначала смесью цитрата натрия и NaHCO_3 при pH 7,3, затем при нагревании добавляют дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. В этих условиях несиликатное железо восстанавливается дитионитом:



Оксиды и гидроксиды железа при этом разрушаются, а в присутствии лимоннокислого натрия образуются устойчивые комплексы цитрата железа, предупреждающие выпадение осадка гидроксидов железа. Количество железа, найденное в этой вытяжке, соответствует содержанию несиликатных форм соединений этого элемента. Силикатное железо находят по разности между его валовым содержанием в почве и количеством несиликатного железа.

Подразделение несиликатного железа на окристаллизованные и аморфные формы соединений производят по методу Тамма. Для этого навеску обрабатывают раствором щавелевой кислоты и оксалата аммония с pH 3,2. Благодаря образованию устойчивых оксалатных комплексов аморфные гидроксиды железа растворяются; извлекается железо и из соединений с органическими веществами. Найденное в вытяжке Тамма железо отвечает аморфным формам его соединений. По разности количества железа в вытяжке Мера-Джексона и в вытяжке Тамма находят содержание окристаллизованных соединений несиликатного железа. Для подразделе-

ния окристаллизованных форм на сильно- и слабокристаллизованные, а также для нахождения железа, связанного с органическим веществом, используют метод Баскомба, основу которого составляет последовательная обработка почвы сначала пирофосфатом калия, а затем гидросульфитом натрия в ацетатном буфере с рН 3,8 (Зонн С.В., 1982; Орлов Д.С., 1985).

Г.В. Добровольский, Л.О. Карпачевский и Т.А. Зубкова (1999), рассматривая роль железа в почвообразовании, выделяют следующие его функции: 1) образование комплексов с гумусовыми кислотами почв; 2) ферролиз – разрушение почвенных минералов в результате воздействия железа; 3) участие железа в формировании почвенных агрегатов; 4) каталитическая роль железа в реакциях разложения органических остатков.

Почва включает свыше 300 железосодержащих минералов (Князев Д.А., Смартыгин С.Н., 1990). Их используют для характеристики самих почв и отдельных ее генетических горизонтов. К наиболее распространенным почвообразующим минералам железа относятся: 1) гематит – как правило, унаследован от материнских пород, встречается преимущественно в почвах аридных, семиаридных и тропических регионов. Значительное присутствие этого минерала в почвах придает им красную окраску; 2) маггемит – образуется в сильновыветрелых почвах тропических зон и наиболее часто присутствует в скоплениях гематита, магнетита или гетита; 3) магнетит – унаследован обычно от материнских пород, в почвах тесно связан с маггемитом; 4) ферригидрит – широко распространенный, но нестабильный почвенный железосодержащий минерал, легко переходит в гематит в теплых климатических зонах и в гетит в умеренных гумидных районах; 5) гетит – наиболее распространенный в почвах термодинамически устойчивый минерал железа, встречается во всех климатических зонах, от умеренной до тропической. Почвы с высоким содержанием этого минерала имеют желтую окраску; 6) липидокрокит – типичный минерал плохо дренируемых почв рисовых полей и почв умеренных гумидных районов. Образование этого минерала осуществляется в кислых почвах при низкой температуре и в отсутствие Fe^{3+} ; 7) ильменит – унаследован от материнских пород, в почвах редко встречается; 8) пирит, сульфид железа и ярозит – широко распространены в почвах рисовых полей и в кислых затапливаемых сульфатных почвах; 9) оливин – железомagneзиевый силикат.

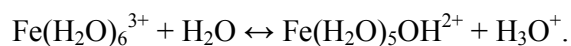
Распространение в почвах тех или иных минералов железа связано с масштабами развития оксидогенеза – важного элементарного почвенного процесса, особенно развитого в гумидных регионах (Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В., 1998). Оксидогенез железа – это широко распространенный природный и/или антропогенный ландшафтно-геохимический процесс наследования, образования, накопления и трансформации оксидов и гидроксидов железа как в новообразованиях, так и в мелкозем. Природный оксидогенез в автомофных условиях развивается в основном за счет высвобождения железа из состава силикатов. В полугидроморфных условиях под влиянием глеегенеза разрушаются силикаты и оксиды, но одновременно происходит и синтез гидратированных форм гидроксидов железа. Оксидогенез рассматривается как прогрессивный почвенно-экологический процесс, когда он выражается в ограниченном накоплении в поверхностных горизонтах дисперсных

аморфных и слабокристаллизованных соединений железа, связанных с органическим веществом и способствующих агрегированности почвы. Процесс рассматривается как экологически регрессивный, когда происходит чрезмерное накопление железа, сопровождаемое ростом окристаллизованности частиц железосодержащих минералов, разрывом их связей с гумусом и снижением плодородия почв. Регрессивным является формирование рудняков, латеритов, конкреционных горизонтов, кирас (Водяницкий Ю.Н., 1992).

Окислы железа – основная часть свободного железа. По данным В.Ф. Бабанина, В.И. Трухина, Л.О. Карпачевского и др. (1995), их содержание в почве определяет ее магнитные свойства. Окислы железа представлены в почве в форме гетита, липидокрокита, магнетита, содержащего закисное и окисное железо (Fe_3O_4), гематита, маггемита (Fe_2O_3), гелей гидратов окисей железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и лимонита. В умеренных зонах преобладает гетит, сосредоточенный преимущественно в более увлажненных, но хорошо аэрируемых слоях почвы в нижних горизонтах; гематит встречается в более сухих сильно окисленных слоях почвы ближе к поверхности; липидокрокит – в глеевых почвах. Неорганические соли железа распространены значительно меньше, за исключением кислых почв с рН ниже 5,5. Содержание органического железа в почве колеблется в пределах 1-35% от валовых его запасов. К наиболее простым представителям комплексных соединений железа с органическими веществами почвы относятся цитрат и оксалат железа. Такие комплексы железа стабильнее комплексов с большинством других элементов, поэтому железо вытесняет их из этих комплексов, причем этому препятствует только закон действия масс при высокой концентрации других элементов в ионной форме. Поскольку хелаты железа обладают высокими константами стабильности, при рН ниже 7 железо часто оказывается преобладающей формой хелатированных катионов. Схема превращения в почвах железосодержащих минералов U. Schwertmann и R.W. Taylor (рис. 53) показывает, что, хотя единственным термодинамически устойчивым минералом-окислом является гетит, в почвах могут присутствовать и другие железосодержащие минералы (Барбер С.А., 1988).

В почвах железо присутствует в двух состояниях (Fe^{2+} и Fe^{3+}), но формы соединений как окисного, так и закисного железа, как было отмечено выше, весьма разнообразны. Состояние железа в почвах – степень окисления, состав соединений, распределение в почвенном профиле и по группам соединений зависит от свойств почв. В свою очередь, соединения железа могут оказывать влияние на свойства почв и почвенно-грунтовых вод – на их рН, окислительно-восстановительный потенциал и окислительно-восстановительную буферность и, как следствие, на их биоценозы. В автоморфных почвах в основном присутствуют соединения трехвалентного железа.

В почвенно-грунтовых водах железо может быть представлено аквагидроксикомплексами и комплексами с другими неорганическими и органическими лигандами. В водной среде аквакомплекс трехвалентного железа гидролизует, проявляя свойства относительно сильной кислоты:



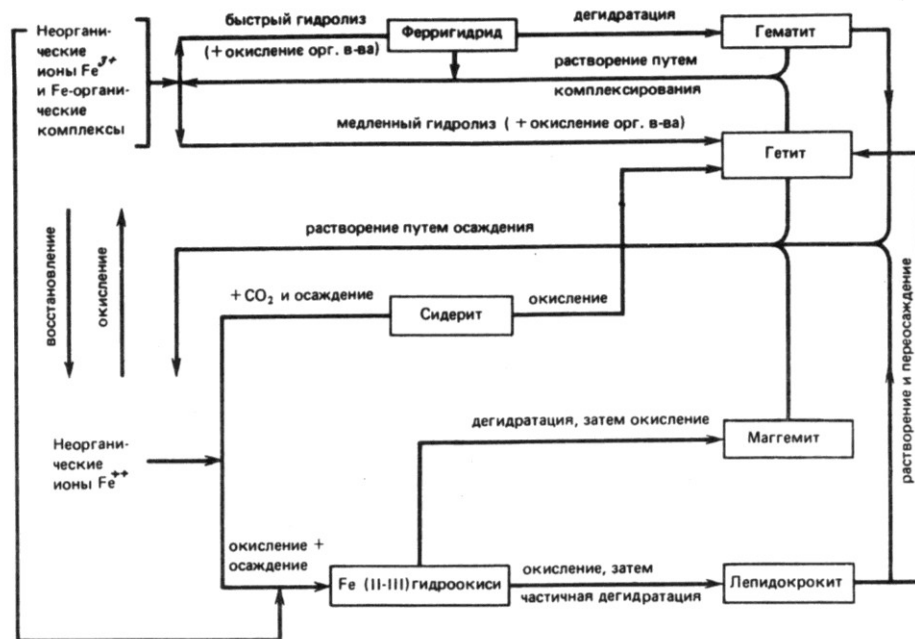


Рис. 53. Схема превращений железосодержащих минералов в почвах

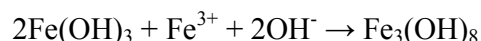
Константа равновесия реакции, характеризующая кислотные свойства аквакомплекса, равна $10^{-2,19}$ и свидетельствует, что он в значительно большей степени проявляет свойства доноров протонов, чем аквакомплекс алюминия, константа кислотности которого равна $10^{-5,02}$ (Воробьева Л.А., Нгуен Куох Тхай, 1999).

Для окислительно-восстановительных реакций главное значение имеют ионные формы двух- и трехвалентного железа, различные по составу гидроокиси, а также некоторые фосфаты и сульфиды. Простые соли двух- и трехвалентного железа в водных растворах при реакции, близкой к нейтральной, неустойчивы и легко образуют гидроокиси. Значительной устойчивостью отличаются комплексные соединения с гумусовыми кислотами, а также производные железо- и железистосинеродистой кислоты – красная и желтая кровяные соли, и железные квасцы, но последняя группа соединений в почвах практически не встречается. Безводные ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} бесцветны, гидратированный ион закиси железа имеет бледно-зеленую окраску. Образующийся в водных растворах осадок $Fe(OH)_2$ белого цвета в присутствии кислорода воздуха очень легко окисляется; сначала образуются промежуточные продукты, содержащие одновременно Fe^{2+} и Fe^{3+} , их окраска изменяется от бледных грязно-зеленых тонов до почти черной. Гидроксид трехвалентного железа $Fe(OH)_3$ красновато-бурого цвета легко образует коллоидные растворы. Устойчивость закисного железа зависит от реакции среды; в сернокислых растворах, например, $FeSO_4$, сохраняется долго, тогда как в щелочной среде практически не удастся получить чистый осадок $Fe(OH)_2$, не содержащий трехвалентного железа. Среди других соединений железа для развития ОВ-процессов

определенное значение имеют сульфиды двухвалентного железа – FeS, пирит FeS₂ и фосфаты железа. Сульфид трехвалентного железа F₂S₃, так же, как и сульфид двухвалентного, черного цвета и практически нерастворим, но во влажном состоянии на воздухе быстро разлагается с образованием Fe(OH)₃ (Кауричев И.С., Орлов Д.С., 1982).

В почвенных растворах наряду с простым ионом Fe³⁺ присутствуют различные частицы; из них наибольшее значение имеют Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₃, Fe(OH)₄⁻, FeH₂PO₄²⁺, Fe(H₂PO₄)₄⁻, FeHPO₄⁻, соотношение концентраций которых зависит от pH среды. В кислой среде (pH ниже 2-3) преобладают Fe³⁺ и Fe(OH)²⁺, при pH 5 концентрация свободного иона уступает другим частицам, в области pH 7-10 концентрация железа в растворе обусловлена Fe(OH)₃, а в сильнощелочной среде все большее значение приобретает Fe(OH)₄⁻. Общее содержание железа в почвенных растворах и вытяжках обусловлено растворимостью гидроксида трехвалентного железа с учетом реакции образования гидроксокомплексов и составляет $n \cdot 10^{-6}$ моль/л. Концентрация свободного иона трехвалентного железа может быть на несколько порядков ниже (Воробьева Л.А., Рудакова Т.А., 1980).

Закисное железо может быть представлено карбонатом железа FeCO₃, фосфатом Fe₃(PO₄)₂·8H₂O, сульфидом FeS, а также ферроферригидроксидом Fe₃(OH)₈. Последний образуется в щелочной среде:



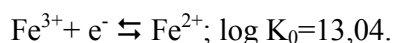
и дает осадки темного оливково-зеленого цвета. F.N. Ponnampreguma, E.M. Tianso и T.A. Loy (1967) указывают на возможность образования тем же путем Fe₄(OH)₁₀. В растворе двухвалентное железо представлено ионом гексагидрата Fe(H₂O)₆²⁺.

Несмотря на высокое значение нормального окислительного потенциала системы Fe³⁺ – Fe²⁺, равного +0,771 В при 25°C, в почвенных условиях закисные соединения железа в значительных количествах появляются только при развитии восстановительных процессов и сильном снижении потенциалов. Это вызвано тем, что железо представлено в почвах указанными выше многообразными формами соединений, различающимися по растворимости и константам нестойкости. Согласно расчетам И.С. Кауричева и Д.С. Орлова (1982), заметные количества Fe²⁺ отвечают потенциалам –0,1...–0,2 В. Если в системе создаются под воздействием внешних факторов более высокие значения потенциала, то равновесие должно смещаться в сторону образования Fe³⁺.

Педохимическая судьба соединений железа, как изложено выше, в значительной степени зависит от условий увлажнения, реакции среды, аэрированности почвы и величины Eh, условий разложения органического вещества и деятельности микроорганизмов (Ковда В.А., 1985). Химические процессы в почвах с участием соединений железа, по Д.С. Орлову (1985), включают следующие типы реакций: 1) мобилизация соединений железа путем выветривания железистых минералов и минерализации органоминеральных веществ; 2) реакция окисления и восстановления; 3) образование органоминеральных соединений; 4) адсорбционные взаимодействия; 5) образование гидроксидов, сульфидов, фосфатов и других труднорастворимых соединений.

В почвенном растворе хорошо аэрируемых почв концентрация железа регулируется реакцией осаждения-растворения гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Это первый продукт трансформации соединений железа в почвообразовательном процессе, и он неизбежно образуется практически во всех почвах, если только в почвенный раствор поступает свободное ионное железо.

Растворение почвенного железа происходит в результате различных химических реакций, но наиболее значимыми из них являются гидролиз и процессы комплексообразования. Подвижность железа в почвах во многом определяется растворимостью аморфных водных оксидов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Соотношение между этими катионами определяется окислительно-восстановительным состоянием почвы. Применительно к железу:



Константу равновесия K_0 принято выражать через активность. На активности Fe^{2+} и Fe^{3+} в почвенном растворе сказывается также значение p_e – отрицательное значение логарифма активности электрона по отношению к стандартному водородному электроду:

$$\log(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 13,04 - p_e.$$

В водных системах значение p_e изменяется от 4 до 12, в почвенном растворе от 2 до 18 (Барбер С.А., 1988).

По мнению А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989), на растворимость железа может существенно влиять и образование таких его соединений, как фосфаты, сульфиды и карбонаты. Количество растворимого железа составляет незначительную часть его общего содержания в почвах. Растворимые неорганические формы включают Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$. Однако в богатых кислородом почвах доля Fe^{2+} в общем количестве растворимого неорганического железа невелика. Исключение составляют почвы с низкими значениями рН. Как правило, концентрация железа в почвенных растворах при обычных уровнях рН изменяется от 30 до 550 мкг/л, а в очень кислых почвах она может достигать 2000 мкг/л. Минимальные содержания растворимого железа отмечаются при щелочных значениях рН. Именно поэтому кислые почвы более обогащены растворимым неорганическим железом, нежели нейтральные и щелочные.

Растворимость, подвижность и перемещение железа по профилю почв, наиболее сильно выраженные в плохо дренированных подзолистых почвах зоны высокого увлажнения, связаны с действием органического вещества почвы и продуктов его разложения. Органические кислоты, особенно оксикислоты, играют в мобилизации железа главенствующую роль, по сравнению с гуминовыми кислотами, т. к. железо соединяется в основном с электроотрицательными карбоксильными и гидроксильными группами органической молекулы.

В анаэробных условиях из почв извлекается большее количество железа, чем в аэробных, что связано, с образованием в аэробных условиях простых органических кислот, способных связывать железо в органические комплексы. В растворении, восстановлении и осаждении железа значительна роль гуминовых и, особенно, фульвокислот. В мобилизации железа не последнюю роль

играют и вещества полифенольного происхождения. Восстановление и повышение растворимости железа происходит также под влиянием микроорганизмов. Этот процесс тесно связан с метаболической деятельностью бактерий и может приводить к высокой концентрации Fe^{2+} в длительно переувлажненных почвах. Такие условия возникают в почвах рисовых полей. Кислотные дожди, внесение физиологически кислых удобрений, поступление органики и другие антропогенные факторы могут способствовать увеличению подвижности железа в зоне гипергенеза (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Большой биологический цикл железа представлен на рисунке 54.

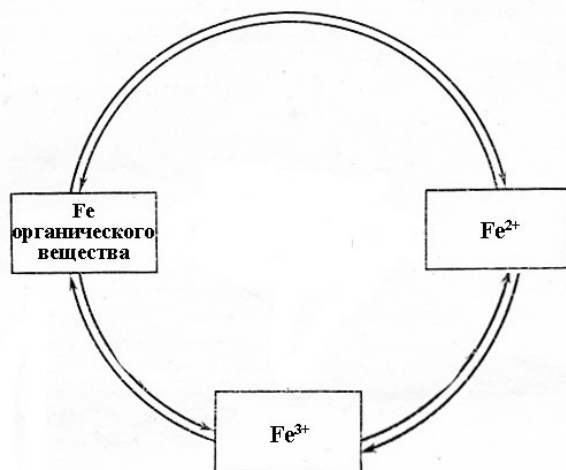


Рис. 54. Биологический цикл железа

Участие микроорганизмов в превращении железа в почвах может быть прямым (окисление) и косвенным (за счет создания окислительно-восстановительного потенциала и pH среды). В процессах окисления и восстановления железа в почвах участвуют различные группы микроорганизмов. Среди железобактерий известны истинные бактерии, флексибактерии, нитчатые, цианобактерии и микоплазмы. У одних функция окисления железа связана с получением энергии и процесс протекает только в условиях кислой среды; у других превращение железа – побочный процесс, имеющий, однако, важный физиологический смысл – удаление токсичной H_2O_2 ; у третьих эта функция сопряжена с разложением железогумусовых комплексов и отложением железа на клетках или же с извлечением железа из минералов и образованием хелатных форм соединений. В качестве редуцирующих агентов могут выступать не только сами микроорганизмы, но и выделяемые ими в среду продукты метаболизма (Шахобова Б.Б., 1976). Биологический смысл процесса редукции для участвующих в нем микроорганизмов состоит в освобождении кислорода, необходимого для осуществления важнейших физиологических функций организма. В *circulans* в процессе восстановления железа активирует не кислород, а водород, что обусловлено активностью дегидрогеназы; при этом наличия одной лишь дегидрогеназы недостаточно для развития процесса, т. к. данный фермент

действует только на растворенное железо, находящееся в ионной или комплексной форме. В связи с этим большое значение придается микроорганизмам и выделяемым органическим кислотам, под влиянием которых происходит растворение гидроокиси железа. Значение микробных метаболитов как растворителей гидроокиси отмечалось давно (Рунов Е.В., 1926). Увеличение кислотности среды, однако, далеко не всегда способствует активизации процесса восстановления гидроокиси железа. Так, в опытах Б.Б. Шахобовой (1976) установлено, что интенсивное образование двухвалентного железа в культурах *Serratia marcescens* может происходить при pH 7,4, а в культурах *Fusarium* – даже при pH 7,7. В культурах микроорганизмов-кислотообразователей процесс редукции протекал значительно менее интенсивно. По ее предположению, окисное железо может растворяться не только в результате образования микроорганизмами кислот, но и благодаря комплексообразованию, что, в общем, соответствует современным представлениям о биохимическом механизме поглощения железа из устойчивых соединений микробными клетками. У большинства микроорганизмов данный процесс протекает по однотипной схеме и сводится к выделению в окружающую среду специфических хелатообразующих соединений. Под их влиянием железо растворяется из устойчивых форм и постепенно поглощается клеткой. В клетках железо освобождается от своего «переносчика» и остается в них, а «переносчик» вновь поступает в среду, чтобы связаться с другими порциями железа и транспортировать их внутрь клеток.

У микобактерий Т.В. Аристовская (1980) различает два типа хелатизирующих веществ: водо- и липидорастворимые хелатообразователи. Первые из них выделяются из клеток в окружающую среду; вторые, именуемые микобактинами, остаются внутри клетки. Микобактины образуют с трехвалентным железом устойчивые, окрашенные в красный цвет комплексы, нерастворимые в воде, но растворимые в хлороформе, этаноле и некоторых других органических соединениях. В наибольших количествах эти вещества продуцируются клетками при развитии в среде с недостаточным содержанием железа, когда появляется необходимость создать запас этого элемента внутри клетки. По данным Т.В. Аристовской (1980), восстановление соединений часто сопровождается образованием железоорганических комплексов. В ее опытах при заражении среды с лимонитом – породой, содержащей железо только в трехвалентной форме, – культурами маслянокислых бактерий и псевдомонад в течение первых 2 недель от начала опыта наблюдалось постепенное возрастание титруемой кислотности, сопровождающееся накоплением комплексного железа и отчасти ионного закисного. В первое время преобладала комплексная форма, а позднее – ионная. Небольшие количества трехвалентного ионного железа появлялись только после заметного снижения активности микроорганизмов и ослабления редукции этого элемента. Таким образом, процесс начинался с растворения железа под влиянием органических продуктов микробного обмена, способных к образованию железоорганических комплексов. Возможно, одновременно происходил и процесс редукции трехвалентной формы. Появление двухвалентного ионного железа в среде могло быть либо результатом разложения железоорганических комплек-

сов закисного железа, либо следствием редукции трехвалентного железа в момент его выхода из кристаллических решеток минералов.

Э.П. Трошанов (1969) обнаружил ингибирующее влияние нитратов на образование двухвалентной формы этого элемента. Было установлено, что трехвалентное железо играет роль альтернативного акцептора водорода при анаэробном дыхании микроорганизмов, причем процесс его восстановления протекает при участии нитратредуктазы. Оказалось, что среди грибов и дрожжей железоредуцирующей способностью отличаются только виды, обладающие упомянутым ферментом. В присутствии нитратов восстановление железа подавляется, в связи с тем, что организм переключается на нитратное дыхание, которое в энергетическом отношении – более выгодный процесс, чем редукция железа.

Как подчеркивает Т.В. Аристовская (1980), представление о редукции железа как анаэробном процессе противоречит способности таких сугубо аэробных микроорганизмов как грибы восстанавливать железо. В том случае, если потребность в кислороде превышает уровень его поступления в почву, электронно-транспортная цепь у нитратредуктазных микроорганизмов переключается на путь нитратредуктазы с использованием NO_3^- , ClO_3^- , Mn^{4+} или Fe^{3+} . При этом в первую очередь восстанавливаются те из перечисленных акцепторов водорода, потребление которых требует меньшей затраты энергии; следовательно, железо расходуется в последнюю очередь.

Способность к редукции железа свойственна не только микроорганизмам, наделенным нитратредуктазной активностью, но и видам, лишенным этого фермента. Так, Т.В. Аристовская (1980) обнаружила ее у мутантов нитратредуктазных бактерий, утративших данный фермент, а также у *Bacillus pumilis*, *B. sphaericus* и ряда облигатно анаэробных представителей рода *Clostridium*, что доказывает наличие какого-то другого ферментативного механизма данного процесса. Соответствующий неизвестный фермент условно назвали ферриредуктазой. По данным А.Ш. Галстяна, Л.А. Хачикяна и Н.А. Оганесяна (1973), восстановление железа осуществляется Fe_2O_3 -редуктазой. Таким образом, заключает Т.В. Аристовская, можно считать установленным, что микроорганизмы оказывают самое непосредственное, т. е. прямое, воздействие на трехвалентное железо, переводя его из состояния высшей валентности в состояние низшей с помощью соответствующих редуктаз. В настоящее время известны две электроннодонаторные системы: нитратредуктазная, при которой в качестве акцепторов электронов могут быть использованы NO_3^- , ClO_3^- , и Fe^{3+} , и железоредуктазная, где используется Fe^{3+} , но не NO_3^- . Нитратредуктажным аппаратом располагают главным образом факультативно анаэробные бактерии, большая же часть облигатных анаэробов используется только ферриредуктазную систему.

В зависимости от условий среды окисленное железо либо отлагается в виде охры, либо мигрирует в составе комплексных соединений и аккумулируется в определенных горизонтах почв. В большинстве случаев окисление железа – это проявление неспецифической функции микроорганизмов в специфических условиях среды.

В природе образующие охру бактерии иногда обильно развиваются весной после таяния снега на поверхности заболоченной почвы, куда железо поступа-

ет за счет вертикальной миграции. Наиболее активно железобактерии растут вблизи донных отложений в болотах и ручьях. Биохимическая активность железобактерий приводит к накоплению гидроокиси железа и формированию ортштейнового горизонта кислых подзолистых почв (Аристовская Т.В., 1980). Железобактерии встречаются и в щелочных солонцовых почвах, в почвах рисовников. Скорость биогенного окисления железа во много раз превышает химическое окисление этого элемента. Растворение железа может происходить путем пептизации или образования растворимых органических комплексов-хелатов, играющих большую роль в питании растений.

По вопросу о механизме осаждения и отложения железа в почве существуют различные взгляды. Длительное время господствовала теория химического осаждения железа в форме основной соли из насыщенного раствора низкомолекулярных жирных кислот. В настоящее время все большее признание получает адсорбция железоорганических комплексов окислами железа и глинистой фракцией почвы. В анаэробных условиях при низком окислительно-восстановительном потенциале и повышенном рН возрастает содержание двухвалентного железа за счет трехвалентного. Катионы Fe^{2+} в кислых переувлажненных, заболоченных почвах могут достигать токсичных для растений уровней, а в щелочных хорошо аэрируемых почвах низкие концентрации растворимого железа не могут удовлетворить потребности растений в этом элементе. Однако в сильно восстановленной среде при значениях Eh порядка ниже -100 мВ и ниже наблюдается явление заохривания, т. е. двухвалентное железо осаждается слоями в рудообразной форме и становится недоступным для растений. Такое явление можно наблюдать в условиях заболоченных почв и на рисовых полях.

Образование охры в почвах происходит в результате того, что ионы железа теряют подвижность и осаждаются. Также осаждается и растворенное в гравитационной воде железо. Этот процесс протекает только при контакте кислорода с растворенным в гравитационной воде железом и в грунтовых водах, т. е. в дренах, глеевых почвах по границам пластов между окисленными и восстановленными горизонтами (болотная железорудная формация), в однородно аэрированных почвах рисовых полей. Г. Кунце (1986) различает простое химическое и три биохимических процесса образования охры: 1) химическое образование охры – самоокисление и изoeлектрическое осаждение в результате изменения рН и Eh (парциального давления кислорода). Химический процесс образования охры протекает в три этапа: окисление, осаждение, старение; 2) биохимическое образование охры: а) хемолитоавтотрофное окисление железа с целью выделения энергии для облигатных или факультативных железобактерий; б) окисление без выделения энергии как результат жизнедеятельности гетерогенной группы гетеротрофных «железоорганизмов»; в) осаждение из железоорганических соединений в результате жизнедеятельности гетеротрофных бактерий. Все эти четыре процесса могут протекать в почвах рисовых полей одновременно или один за другим. Доля охры, образованной биохимическим путем, оценивается в 80-98 %, а доля охры, образовавшейся в результате химических процессов, составляет лишь 2-20 %.

Благодаря своим физико-химическим и химическим свойствам железо в различных формах широко вовлекается в индустриально-хозяйственную дея-

тельность человека и отличается высокой технофильностью. Это дало В. Сысуеву (1980) право говорить даже о процессах современного «ожелезнения» окружающей человека среды и почв. К этому имеется много оснований. В техносферу в процессе хозяйственной деятельности людей внесено более 10 млрд. т железа, из которых более 60 % было рассеяно в пространстве. По этим же данным, ежегодно в окружающую среду поступает в различной форме около 0,25 млрд. т железа. Антропогенное поступление этого элемента и его спутников в биосферу экспонентно возрастает. Защита человека и биосферы от этого вида загрязнения должна базироваться на максимальной экономии металла и его многократной повторной реутилизации (Ковда В.А., 1980).

Вода – существенный фактор миграции и перераспределения железа на поверхности Земли. Совершенно особое значение она приобретает, выступая не в качестве одной из составных частей ландшафта, а в виде самостоятельной среды развития химических, физико-химических и биологических процессов. Основную массу водной оболочки Земли образуют воды Мирового океана. По данным А.Х. Браунлоу (1984), среднее содержание железа в гидросфере составляет $3,4 \cdot 10^{-3}$ г/т. Железо находится в воде в различных формах – ионной, коллоидальной (мицеллы), в виде гидрата, гуматов, солей кремниевой кислоты, фосфатов, адсорбированное на частичках и телах организмов в виде гидрата окиси или фосфата. Из них легко усваиваются растениями ионное, фосфорнокислое, кремниевокислое и коллоидальное. Остальные формы постепенно оседают на дно и надолго выключаются из круговорота веществ. Окись железа в водоемах подвергается световому восстановлению, что обеспечивает определенный запас ионного железа в воде. Гуминовые вещества также принимают участие в процессе восстановления железа.

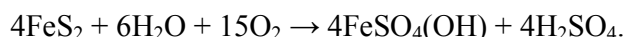
Железо всегда в небольших количествах присутствует в атмосферной пыли. Сюда оно в основном попадает с поверхности Земли. Так, в золе, выбрасываемой в атмосферу, содержание железа может колебаться от 1 до $173 \cdot 10^3$ мг/кг⁻¹ (Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

Биогеохимический цикл соединений железа представляется следующим. Выветривание и почвообразование сопровождаются десиликацией пород и потерей оснований, окислением соединений железа, образованием осадков оксидов и гидроксидов, относительным обогащением элювия полуторными оксидами.

Во влажных субтропиках образуются кислые коры выветривания (красноземы, бокситы), обогащенные окисленными соединениями железа, марганца, а также титана и алюминия. В холодных гумидных ландшафтах соединения железа накапливаются лишь частично в иллювиальных горизонтах, в кислых бурых почвах, образуя нередко локальные скопления в форме кутан, орштейнов, ортзандов. Эрозия и переотложение мелкоземного материала, содержащего оксиды и гидроксиды железа, приводят к образованию склонового делювия, пролювия, аллювия, формированию ферраллитных и аллитных почв, обогащенных оксидами и гидроксидами железа, алюминия, марганца. Этот процесс осложняется растущей кислотностью среды, наличием органического вещества, анаэробиезом, деятельностью микроорганизмов. При развитии восстановительных процессов активизируется геохимическая миграция железа в виде хелатных соединений, гидрокарбонатов, сульфатов.

С водными потоками геохимически активные соединения железа интенсивно мигрируют, но при смене теплового, окислительно-восстановительного, кислотного-основного режимов, минерализации органического вещества, т. е. при прохождении потоков через геохимические барьеры, соединения железа осаждаются и аккумулируются как в транзитных, так и в аккумулятивных ландшафтах. Выветривание, переувлажнение, кислотное-анаэробное почвообразование способствуют постоянному пополнению подвижных соединений железа в количестве до 800-820 кг/га в год.

Аэрация восстановленных горизонтов почвы, различных отвалов, терриконов приводит к реакциям окисления. При этом присутствующие в таких материалах сульфиды железа преобразуются в сульфаты железа с одновременным образованием серной кислоты:



В таких средах значения pH могут опускаться до 2,5-3,0. Серная кислота разрушает карбонаты с образованием гипса, сульфатов магния и натрия. Периодическая смена окислительно-восстановительных условий среды приводит к декарбонизации почв, дальнейшему развитию устойчивой кислой среды с pH 4-2,5, причем соединения железа накапливаются в поверхностных горизонтах. Гидроксиды и оксиды железа при образовании осадков легко захватывают и связывают никель, кобальт, медь, хром, ванадий, мышьяк.

Железо активно вовлекается в биологический круговорот, т. к. является биогенным элементом. После отмирания организмов и их минерализации часть его закрепляется в почве, другая же выносится в природные воды. Возвращаясь в почву, они начинают новый биогеохимический цикл (рис. 55).



Рис. 55. Схема круговорота железа

4.2.3.3. Значение железа в жизни растений

В 1738 г. Урбан Иерне впервые обнаружил железо при химическом анализе золы растений, однако лишь спустя 60 лет А. Humboldt (1798) опубликовал данные количественного содержания этого элемента в различных органах растений. В 1804 г. N.T. Saussur впервые пришел к выводу, что железо – не случайная примесь золы, а необходимый для жизни растений химический элемент. В 1844 г. E. Gris установил, что недостаток железа в питательной среде приводит к хлорозу листьев, т. е. к их пожелтению и обесцвечиванию. Это побудило физиологов и биохимиков обратить пристальное внимание на железо как на один из необходимых элементов для жизнедеятельности растительного организма.

Кларк железа в растениях равен 0,02% сухой массы (Виноградов А.П., 1952). Однако его количество в растениях сильно колеблется, что определяется их видовыми особенностями и изменениями в онтогенезе, а также зависит от условий произрастания. Так, у низших растений количество железа находится в пределах $2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ %, высших – $1 \cdot 10^{-2}$ - $6 \cdot 10^{-2}$ % сухого вещества. Содержание железа увеличивается с повышением зольности растений, засоленностью почв, особенно с хлоридным типом засоления (Сангаджиева Л.Х., 1999). Характерным является высокое содержание его в листьях. В пределах листа большая часть железа локализуется в пластинке, меньшая – в черешке. В листьях верхнего яруса его больше, чем среднего и особенно нижнего. R. Rutland с помощью радиоактивного изотопа ^{59}Fe показал транслокацию железа от старых тканей к молодым. Из органоидов клеток листа особенно богаты этим элементом митохондрии, ядра и хлоропласты (Вечер А.С., 1961; Агафонова А.Ф., 1972). По данным Г.Я. Жизневской (1974), около 90 % общего железа листьев присутствует в форме комплексов с липопротеидами в хлоропластах. Аналогичное явление по количественному разнообразию содержания железа наблюдается и в семенах. Зародыш семени содержит его больше, чем эндосперм (Гамаюнова М.С., Островская Л.К., 1966). В отличие от листьев и семян, железо довольно равномерно распределено в корневой системе растения. Однако корни растений, принадлежащих к различным ботаническим семействам, по содержанию этого элемента существенно различаются. Содержание железа в надземной массе и корнях находится в прямой зависимости от исходной концентрации железа в почве (Шувалов Ю.Н., Куция В.С., 1986). В корнях бобовых растений, как правило, содержится больше железа. Высокую его аккумуляцию в корнях бобовых культур по сравнению с корнями растений, принадлежащих к другим ботаническим семействам, Г.Я. Жизневская (1974) объясняет включением различных железосодержащих белков в симбиотическую фиксацию молекулярного азота, локализованного в корневых клубеньках. Железо входит в состав леггемоглобина – железосодержащего белка корневых клубеньков бобовых растений, фиксирующего атмосферный азот. Негеминовое железо обнаружено в составе активного центра фермента нитрогеназы, катализирующего азотфиксацию в бактероидах корневых клубеньков (Жизневская Г.Я., 1972).

Механизм поглощения и переноса железа являются ключевым процессом в обеспечении растений этим элементом. Поглощение железа осуществ-

вляется метаболическим путем, несмотря на то, что оно может абсорбироваться как в виде Fe^{3+} , Fe^{2+} , так и в виде хелатных форм. Способность корней восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} является основой для потребления этого катиона растениями. S. Kannan и S. Wittwer в 1967 г. первыми предположили, что поглощение железа является метаболическим. Позже S. Kannan экспериментально подтвердил, что абсорбция Fe^{2+} и при низких, и при высоких концентрациях этого элемента в питательном растворе чувствительна к метаболическим ингибиторам-разобщителям. Он на основе своих исследований отмечает, что абсорбция Fe^{2+} как при низких, так и при высоких его концентрациях в питательной среде гораздо выше, чем абсорбция K^+ . На базе этого сопоставления ученый делает вывод о низком сродстве гипотетического переносчика к Fe^{2+} . Поглощение железа является результатом целого ряда метаболических изменений, происходящих у железо-недостаточных растений. Железо ризосферы становится доступным для поглощения благодаря метаболической активности корней: концентрация железа в почвенном растворе возрастает из-за снижения рН почвы и выделения в ризосферу восстановителей, превращающих Fe^{3+} в Fe^{2+} . В условиях недостатка железа корни растений выделяют ион H^+ и восстановители, что позволяет увеличивать концентрацию Fe^{2+} в ризосфере. С.А. Барбер (1988) делит растения на хорошо- и слабоусваивающие железо. По его мнению, первые из них реагируют на недостаток железа выделением в ризосферу протонов и восстанавливающих агентов.

Двудольные и большая часть однодольных растений способны эффективно поглощать железо из почвы благодаря усиленному образованию корневых волосков и передаточных (transfer) клеток в ризодерме или повышенной способности поглощать Fe^{2+} , восстанавливать хелаты Fe^{3+} и подкислять почву с ризосфере. Злаки выделяют в почву ризосферы сидерофоры – органические кофакторы транспорта железа – и активно поглощают комплексы Fe^{3+} с этими сидерофорами или сидерофорами микробного происхождения. Поглощенное растениями Fe^{2+} передвигается в этой форме до границы между протоксилемой и метаксилемой корня; здесь оно окисляется до Fe^{3+} , хелатируется в цитатрон и в этом виде поступает в ксилему для передвижения в надземные органы. Растения со слабой усваивающей способностью корней не обладают способностью выделять в окружающую среду восстановительные агенты.

Есть основания говорить о наличии у растений двух различных механизмов поглощения железа: первый действует при низких (0,005-0,5 мМ) концентрациях железа, а второй – при высоких (1-30 мМ). Первый механизм поглощения действует на уровне плазмалеммы при низких концентрациях солей, а второй, при высоких концентрациях солей, – на уровне тонопласта, обеспечивая выход избыточного для клетки количества солей в вакуоль. Fe^{2+} , абсорбированное из растворов с низкой концентрацией этого катиона (механизм I), может легко транспортироваться в другие органы растения. Поглощение Fe^{2+} при его высоких концентрациях в среде (механизм II) чувствительно к присутствию других ионов, следовательно, механизм II (высокая концентрация ионов) поливалентен и имеет целый спектр участков переноса, что дает возможность различным ионам конкурировать за эти участки.

Известен целый ряд стимуляторов роста, оказывающих влияние на поглощение железа растениями. Так, опрыскивание растений гибберелловой кислотой усиливало абсорбцию железа, нанесенного на листовую поверхность. 2-хлорэтил-триметил-аммонийхлорид также повышает абсорбцию железа, в то время как кинетин способствует лишь активации транспорта железа от листьев к другим органам растения, а трииодобензойная кислота тормозит как абсорбцию, так и транспорт железа. Усиление передвижения железа, абсорбированного корнями, к другим органам растения было отмечено, когда корни экспонировались на ростовых веществах вслед за поглощением железа. Ростовые вещества влияют на общую реакцию растения, и интенсификация метаболизма, возникающая в результате этого в отдельных «ростовых точках» у интактных растений, ведет к усилению транслокации, сопровождающемуся увеличением абсорбции. Ростовые вещества влияют также на проницаемость мембран и увеличивают скорость потока ионов через мембраны.

Рибофлавин, выделяемый корнями или продуцируемый микроорганизмами, принимает участие в абсорбции железа в качестве хелатирующего агента. Недостаток рибофлавина в корневых выделениях, возникающий при азотном голодании или деструкции, вызываемой микроорганизмами, сопровождается недостаточным поступлением железа. Известно, что Fe^{2+} и Fe^{3+} образуют *in vitro* стабильные хелаты с O-, N- и S-содержащими молекулами; стабильность этих хелатов в значительной степени зависит от степени окисленности железа.

Устойчивость растений к железному хлорозу в определенной степени связана с выделением корнями различных хелатирующих веществ. Эти вещества могут образовывать с железом комплексы более прочные, чем хелаты железа в почве, и тем самым обеспечивать поступление железа в растение. Разные виды растений могут в одних и тех же условиях аккумулировать различное количество железа и проявлять разную степень устойчивости к его недостатку. Так, например, железный хлороз у злаков наблюдается лишь в условиях очищенных водных культур при абсолютном исключении железа из питательной среды. На карбонатных почвах, где бобовые, розоцветные и растения многих других семейств страдают от острого железного хлороза, злаки хорошо растут и развиваются (Власюк П.А., 1969).

Среди многих факторов, влияющих на абсорбцию железа растениями, существенную роль играет воздействие других элементов минерального питания, в частности металлов. Так, избыток карбоната кальция снижает поступление железа в растения в результате уменьшения растворимости железа в почвенном растворе (Жизневская Г.Я., 1974). Все без исключения металлы влияют на поглощение и транспорт железа при высоких их концентрациях в питательном растворе, однако, эффективность этого влияния зависит от вида металла. Так, при увеличении концентрации «мешающих» катионов Mn, Cu, Ca, Mg, K и Rb в питательном растворе концентрация железа в экссудате стебля вначале возрастает, а затем снижается до очень низкого уровня. Цинк не только снижает поглощение железа корнями, но и препятствует его транслокации к надземным органам. Это происходит как за счет снижения восстановительной способности корней ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$), так и

за счет активации биохимических реакций, затрудняющих транспорт железа. Восстанавливающая способность наиболее отчетливо выражена как в эпидермисе, так и в эндодерме между зонами удлинения корня и сформировавшимися зонами, главным образом в молодых диархных корнях.

Значительное количество железа, первоначально зафиксированного в корнях, затем транспортируется к надземным органам. Еще в 1932 г. С. Rodgers и J. Shive предположили, что если органические кислоты способны растворять железо наружного питательного раствора, то они могут осуществлять ту же функцию и в растении. L. Tiffin (1970) высказал мнение, что железо может передвигаться в растениях главным образом в виде Fe-цитрата, присутствие железа и лимонной кислоты в ксилемной жидкости предполагает их возможную связь в транслокации железа. В экссудатах растений, растущих в присутствии ^{59}Fe и ^{35}P , при электрофорезе им были обнаружены дискретные зоны, содержащие железо, причем преобладающей формой был Fe-цитрат. При увеличении уровня фосфора зона Fe-цитрата уменьшалась. Таким образом, если Fe-цитрат является основной формой в экссудате, то, видимо, именно в этой форме железо и передвигается в растении. В описываемых им опытах железо было внесено в среду в виде синтетического хелата Fe-ЕДДНА, но в растениях данная хелатная форма железа не была обнаружена; растения, видимо, отщепляли железо от Fe-ЕДДНА, и транспорт его осуществлялся в какой-то другой форме. Было показано, что синтетические хелаты железа поглощаются в интактном виде, если растения достаточно обеспечены этим элементом. Однако при этом железо легко отщепляется от хелатирующей молекулы у Fe-недостаточных растений.

По мнению А.А. Мутускина (1970), одной из транспортных форм трехвалентного железа у микроорганизмов и некоторых растений может служить комплекс сидераминов, включающий ферриоксамины и феррихромы; при этом железо освобождается из комплекса при восстановлении до двухвалентного состояния. Другой транспортной формой железа у растений могут быть органические небелковые комплексы, содержащие аминокислоты (Жизневская Г.Я. 1974).

W.E. Schmidt и G.C. Gerloff (1961) считают, что поглощение железа корнями, его передвижение в надземные органы происходит исключительно в виде хелатов: солей пектиновых кислот, аминокислот, органических кислот, металлопорфиринов, металлопептидов, металлобелков. Они пришли к выводу, что при поступлении из питательной среды железа его вытеснение из комплексных соединений происходит именно на поверхности корней. Затем поглощенное корнями железо вместе с пасокой подается в надземные органы в виде солей, образуемых с естественными комплексообразователями. Хелатирующий агент, по мнению этих исследователей, в растение не поступает, а остается в питательной среде. Правда, хелаты железа могут поглощаться в виде целой молекулы, а освобождение железа от хелатообразователя происходит в надземных органах. Как показали исследования А.Ф. Агафоновой (1972), внутрикомплексные соединения железа и их хелатообразователи не только препятствуют осаждению железа в питательной среде, но и после поглощения их растениями они могут оставаться транспортной формой.

Хотя известно, что транспирация при определенных условиях оказывает влияние на передвижение железа, однако прямой взаимосвязи между этими процессами не установлено, а пассивная транслокация железа с транспирационным током имеет малое значение. Транслокация является метаболическим процессом. Существует два механизма поглощения железа из Fe-хелатов – расщепление хелатов и поглощение целых молекул хелатов. Преобладание того или иного механизма поглощения Fe-хелатов регулируется такими факторами, как pH, уровень обеспеченности железом и тип используемого хелата. Однако в обоих случаях метаболическая активность корней является решающим фактором в определении количества поглощенного и, особенно, транспортируемого к надземным органам железа. Передвижение железа от корней к листьям ингибируется высоким уровнем бикарбоната кальция. В листьях растений, выращенных при избытке $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, содержание железа не только ниже, чем даже у растений, выращенных при недостатке этого элемента, но и меньше поглощенного железа транспортируются к листьям. Даже если железо вносится в растворимой форме, оно не усваивается растением и не транспортируется к листьям в случае избытка бикарбоната кальция.

Участие железа в процессах обмена веществ в растительном организме чрезвычайно обширно и отражается на активности и характере метаболизма потребляемых растением элементов питания. Железо входит в состав феофитина, цитохромов – переносчиков электронов, участвующих в процессе дыхания, а также окислительных ферментов цитохромоксидазы, пероксидазы и каталазы. Во всех этих ферментах железо присутствует в простетической группе в виде гема, в котором центральный атом железа связан с четырьмя пиррольными кольцами, соединенными в большую циклическую структуру. В таких ферментах железо функционирует благодаря своей способности обратимо окисляться и восстанавливаться ($\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$). Аналогичным образом может действовать и негеминовое железо, входящее в состав ферредоксинов.

В отличие от цитохромов, ферредоксин содержит железо, лабильно связанное с серой по типу сульфида. Являясь конституционной функциональной составляющей активных центров ферментов и целых ферментативных систем, причастных к фотосинтезу и дыханию, железо выступает как мощный катализатор этих важнейших процессов обмена веществ растительного организма. Так, железопорфириновые соединения выступают в качестве промежуточных переносчиков электронов в цепи дыхания, цитохромоксидаза во многих случаях может быть конечной оксидазой. Цитохромная система в целом – это основной путь переноса электронов от дыхательных субстратов к кислороду; известна также ее ведущая роль в энергетическом обмене организмов. Вместе с тем, компонентами дыхательной цепи являются ферменты, содержащие железо в негеминовой форме, такие как сукцинатдегидрогеназа, НАД-Н цитохром-с-редуктаза, в ряде случаев ксантинооксидаза.

Как показали исследования И.А. Чернавиной (1972), роль конечных оксидаз, осуществляющих прямое окисление субстратов молекулярным кислородом, могут выполнять аскорбатоксидаза, монофенол- и полифено-

локсидазы. Это имеет место, когда функционируют цепи с хинонредуктазой и фенолами, а также глутатионредуктазой, глутатионом и аскорбиновой кислотой. В них роль начальных компонентов дыхательной цепи выполняют, наряду с кислотами цикла Кребса, фосфотриозы, глюкозо-6-фосфат и 6-фосфоглюконат. Активаторами реакций цикла Кребса также служат катализаторы, содержащие негеминное железо. К ним относится фермент аконитаза, осуществляющий превращение лимонной кислоты в изолимонную через цис-аконитовую.

Цепь окислительно-восстановительных реакций в фотосинтезе по аналогии с редокс-системами в цепи дыхания включает каталитически активные соединения цитохромной группы железа – цитохром *f* и цитохром *b₆*. Темновые реакции фотосинтеза, наряду с ферментами порфириновой природы, активируются энзимами с железом в негеминной форме (Чернавина И.А., 1972). В электронтранспортной цепи фотосинтеза, кроме того, функционирует железосодержащий белок ферредоксин. Он служит акцептором электронов, реализуемых в первичном фотохимическом акте в световой реакции I и переносит их на никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ).

Железо может непосредственно участвовать в образовании компонентов хлорофилл-белкового комплекса как катализатор синтеза порфириновой части пигмента. В отсутствие железа тормозится образование порфиобилиногена из δ -аминолевулиновой кислоты, а также протопорфириногена из копропорфириногена III. Эти вещества являются промежуточными продуктами в синтезе хлорофилла и гемов.

Отдельные звенья процесса восстановления нитратов до аммиака и дальнейшее превращение его через аминокислоты в белок также требует присутствия деятельных катализаторов с железом в активных центрах. Тем самым определяется участие его в синтезе второго компонента хлорофиллового комплекса – его белковой части. Однако высокое общее содержание железа в тканях не всегда обеспечивает нормальный ход биосинтеза хлорофилла, т. к. определяющую роль играет форма его нахождения в клетках.

Как известно, для листьев растений, где процесс распада пигмента преобладает над его синтезом, характерен низкий уровень содержания соединений железа как с относительно прочной формой связи, так и веществ, слабо удерживающих металл. Одновременно растет доля железа в составе труднорастворимых соединений – фосфатов, гидроокисей. Напротив, в оптимальных и относительно благоприятных для образования хлорофилла условиях найдено более высокое содержание железа в «геминной» и «негеминной» фракциях (Чернавина И.А., 1972).

Вместе с тем, влияние железа на скорость синтетических процессов может быть косвенным благодаря его нахождению в составе ферментативных систем фотосинтеза и дыхания – поставщиков энергии и пластического материала для биосинтезов. Так, с наличием железа в активном центре многих ферментов связаны скорость аэробной и анаэробной фаз дыхания, доля участия гексозомонофосфатного пути в окислении глюкозы и образование промежуточных продуктов белкового и жирового обмена.

Энергетической основой всех биосинтезов, в том числе и образования хлорофиллов, у высших растений служат процессы окислительного и фо-

тосинтетического фосфорилирования, требующие прямого участия физиологически активных соединений железа. Фотофосфорилирование – это основной источник энергии для зеленых частей растений в нормальных условиях роста. За счет окислительного фосфорилирования удовлетворяют потребность в энергии лишенные хлорофилла ткани; вместе с тем и патологические условия роста предполагают преобладание этого вида генерации энергии в энергетическом балансе тканей. Одновременно местом синтеза АТФ является здесь дыхательная цепь.

Физиологическая инактивация железа, имеющая место при избыточном содержании в растении марганца, сопровождается снижением энергетической эффективности дыхания; в этом случае возрастает значение фосфорилирования на субстратном уровне. В то же время почти полностью прекращается или сильно тормозится фотофосфорилирование (Чернавина И.А., 1972).

Железо может оказать влияние на жизнедеятельность растений опосредованно через изменение плодородия почвы. Применение сернокислого железа для мелиорации солонцов способствует коагуляции илистых и коллоидных частиц. При внесении сернокислого железа на солонцах происходит коагуляция высокодисперсных частиц почвы и физическая солонцеватость ликвидируется. Улучшение физических свойств почвы, в частности, создание более прочной структуры, в свою очередь создает более благоприятные условия для роста и развития растений (Лактионов Б.И., 1958).

Растения могут включать железо в негеминовой форме в запасные вещества. В частности, оно обнаружено в ферритине, который находится в хлоропластах, и представляет собой железосодержащий белок. Основное назначение ферритина – снабжение клетки железом.

Недостаток железа тормозит два важнейших процесса энергообмена растения – фотосинтез и дыхание, и вызывает глубокий хлороз развивающихся листьев. При остром дефиците железа листья могут стать совершенно белыми. Как показали исследования И.А. Чернавиной (1970), у растений, испытывающих недостаток железа, снижается содержание хлорофилла в 20-30 раз и уменьшается количество ламелл в хлоропластах, что, в конце концов, приводит к морфологическим изменениям пластид. По мнению Д.А. Закржевского, О.Н. Ладыгиной и В.Г. Ладыгина (1987), эти изменения приводят к снижению величины фотосинтетической единицы, что указывает на редукцию светособирающего комплекса. Одновременно с этим у растений, выращенных при дефиците железа, наблюдается уменьшение числа реакционных центров фотосистем I и II на единицу площади листа. Причем, дефицит железа сказывается в большей степени на числе реакционных центров фотосистемы II.

Ухудшение условий питания железом приводит к снижению суммарного содержания АТФ в хлоропластах, что, в свою очередь, указывает на снижение доли фотосинтетического фосфорилирования в их энергетическом балансе вследствие низкого содержания хлорофилла. Синтез зеленых пигментов в норме возможен лишь при определенном соотношении «свободного» и «фосфорилирующего» окисления митохондриями из листьев растений. Одни из них поставляют энергию, другие обеспечивают синтетические реакции пластическими веществами (Чернавина И.А., Кренделева Т.Е., Свердлова П.С., 1968).

Наиболее типичные симптомы железистой недостаточности растений – межжилковый хлороз молодых растений – может быть вызван не только низким содержанием его подвижных форм в питательной среде, но и взаимодействием с другими элементами. Избыточные количества тяжелых металлов, в частности марганца, никеля и кобальта, вызывают уменьшение темпов поглощения и передвижения железа в растениях, что, в свою очередь, приводит к снижению количества хлорофилла в листьях. С другой стороны, высокие уровни содержания этого элемента в питательной среде подавляют поглощение микроэлементов растениями (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Так, взаимодействие железа и цинка приводит к осаждению франклинита $ZnFe_2O_4$, а это, в свою очередь, резко снижает доступность обоих элементов для растений. Из-за сильного сродства ионов Fe^{3+} и $H_2PO_4^-$ может образовываться $FePO_4 \cdot 2H_2O$. Более того, анионы фосфора конкурируют с растениями за железо, поэтому фосфор мешает поглощению и переносу железа в растениях. В связи с этим надлежащее соотношение фосфора и железа в растениях является первостепенной основой для их благоприятного роста и развития.

Дефицит железа является проблемой для многих сельскохозяйственных культур, поскольку большая часть окультуренных почв отличается низким содержанием доступных для растений форм этого элемента. В то же время растения могут страдать от избытка железа в питательной среде. На почве, обогащенной растворимыми формами железа, чрезмерное его поглощение может привести к токсическому воздействию на растения. Наиболее вероятно это имеет место на кислых сульфатных, пойменных почвах, сильнокислых почвах – ультисолях, оксисолях. Токсичность железа часто связана также с засоленностью почв и низким содержанием фосфора и оснований в них. Железный токсикоз на засоленных почвах наиболее вероятен для тропических и аридных регионов.

Нами неоднократно наблюдался «железный токсикоз» растений риса в хозяйствах плавневой зоны Краснодарского края при выращивании его на торфяниках. Наиболее сильно он проявляется с фазы выметывания риса – листья и метелки становятся бурого цвета, пустозерность резко возрастает. «Отравление» риса, на наш взгляд, вызвано накоплением в почве сульфида железа.

Концентрация двухвалентного железа примерно в 500 мг/кг в почвенном растворе рисовых почв является критической для проростков риса. Симптомы железистой токсичности не специфичны и проявляются по-разному в зависимости от вида и стадии развития растений. Однако наличие поврежденных листьев, некротических пятен уже указывает на аккумуляцию железа свыше 1000 мг/кг, что в 3-6 раз выше его содержания в здоровых листьях. Растения, хорошо обеспеченные питательными веществами, особенно кальцием и кремнием, могут выдерживать воздействие очень высоких концентраций железа.

Критический уровень железистой недостаточности, оптимум и уровень токсичной концентрации для большинства растений находится соответственно в пределах значений – 11-115, 28-250 и 251-500 мг/кг сухой массы. Как свидетельствуют А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989), реакция растений как на токсическое воздействие железа, так и на его недостаточность, весьма изменчива и зависит от их генотипа и вида.

4.2.2.4. Железо в организме человека и животных

Железо является одним из наиболее важных элементов, необходимых для нормальной жизнедеятельности организма человека и животных. Общее содержание его в теле животных составляет около 0,005 %, или примерно 45 мг/кг живой массы, но в крови железа в 10-12 раз больше (Венедиктов А.М., Дуборезова Т.А., Симонов Г.А. и др., 1992). Количество его у отдельных видов организмов сильно колеблется. По данным Дж. Эмсли (1993), содержание железа в человеческом организме следующее: мышечная ткань $1,8 \cdot 10^{-2}$ %, костная ткань $(0,03-3,80) \cdot 10^{-2}$ %, кровь 447 мг/л; ежедневный прием с пищей колеблется в пределах 6-40 мг.

Некоторые организмы, так называемые концентраторы железа, могут накапливать его в довольно больших количествах. Так, железобактерии в своем теле содержат до 17-20 % железа. У этих микроорганизмов окисление закисного железа служит источником энергии, необходимой для их жизнедеятельности. В связи с этим в теле бактерий отлагается значительное количество гидрата окиси железа, окрашивающего бактериальные нити в бурый цвет. При массовых скоплениях в водоемах железобактерий и постоянном их отмирании возникают залежи «болотной», или «дерновой», железной руды.

В организме человека и животных железо подразделяется на две группы: 1) геминное; 2) негеминоное. Первая группа объединяет железо ряда хромопротеидов, содержащих в своей молекуле железопорфириновый комплекс (гем). Сюда относятся белки, являющиеся переносчиками кислорода в организме (гемоглобин, миоглобин), а также гемсодержащие ферменты (пероксидаза, каталаза, цитохромы), участвующие в процессах дыхания. Ко второй группе относится железо ряда веществ, не содержащих в своем составе гема. Негеминоное железо делится по своим функциям на резервное, необходимое в процессах кроветворения, и паренхиматозное, которое не может быть использовано при кроветворении даже в случае дефицита железа в организме. Резервное железо в основном локализуется в печени и селезенке и практически отсутствует в этих органах при анемии, тогда как паренхиматозное локализуется в мышцах и его количество незначительно изменяется при анемии (Кальницкий Б.Д., 1985).

В.Н. Петров (1982) подразделяет железо, находящееся в организме человека, на две группы: клеточное и внеклеточное. Внутриклеточные соединения железа он в свою очередь подразделяет на 4 подгруппы: 1) гемопротеиды, основным структурным элементом которых является гем, – гемоглобин, леггоглобин, цитохромы, каталаза, пероксидаза; 2) железосодержащие ферменты негеминовой группы – сукцинатдегидрогеназа, ацетилкоэнзим А-дегидрогеназа, НАДФН-цитохром-С-редуктаза; 3) ферритин и гемосидерин внутренних органов; 4) железо, рыхло связанное с белками и другими органическими веществами. Ко второй группе внеклеточных соединений железа автор относит связывающие железо белки – трансферрин и лактоферрин, содержащиеся во внеклеточных жидкостях.

Биологическая роль железа состоит в том, что оно входит в состав гемоглобина и железосодержащих ферментов, участвующих в тканевом окислении (каталаза, пероксидаза), а также в состав цитохромов, где данный элемент способствует перемещению электронов в дыхательной цепи (Кальницкий Б.Д., 1985).

Основным источником железа является пища. Содержание его в питьевой воде ничтожно мало. В растительных продуктах это непрочные комплексы с органическими кислотами, углеводами, растительными белками; в животных – оно входит в состав гемоглобина крови и миоглобина селезенки. Из рациона в кровь всасывается в среднем 6,5 % железа. Причем, соли железа всасываются легче, чем железо из органических соединений пищи, соли двухвалентного железа – в 3-7 раз лучше, чем соли трехвалентного железа.

Всасывание железа происходит главным образом в проксимальной части тощей кишки, но также и в других отделах кишечника, в желудке и преджелудке жвачных и в незначительной степени в толстой кишке. Выделение железа через почки в целом незначительно, но по сравнению с большинством других элементов его выделяется относительно много с мочой. Эндогенные потери с калом состоят на 2/3 из отслоившегося эпителия слизистой оболочки кишечника, 1/3 составляет выделение железа с желчью.

4.2.3. Кальций

*Видишь мрамор? Это просто кальций.
Химия. Породистый кристалл.*

И. Сельвицкий, 1937

Кальций оказывает влияние на физико-химическую структуру протоплазмы, что имеет существенное значение для солевого равновесия клетки и регулирования разнообразных ферментативных процессов. Кальций усиливает окислительные процессы и влияет на дезаминирование аминокислот, стимулирует синтез белковых веществ за счет аминокислот. Кальций придает питательной среде свойства «физиологической уравновешенности», что способствует лучшему усвоению растениями азота, в особенности в форме аммиака. Катион кальция повышает устойчивость растительного организма против неблагоприятной для него концентрации водородного иона.

И.Г. Дикусар, 1940

4.2.3.1. Химия и история открытия кальция

Кальций – химический элемент II группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 20 и атомной массой 40,08; серебристо-белый, относительно мягкий металл. В природе встречается шесть стабильных изотопов: ^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca и ^{48}Ca , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 96,94, 0,667, 0,135, 2,09, 0,0003 и 0,167 %. Экспериментальным путем получены также искусственные изотопы ^{45}Ca и ^{47}Ca с периодом полураспада соответственно 163,5 сут. и 4,536 ч; ^{45}Ca используют как радиоактивный индикатор (Скульский И.А., 1973).

Электронная структура атома кальция: $3s^23p^64s^2$, степень окисления +2, очень редко +1; энергии ионизации $\text{Ca}^0 \rightarrow \text{Ca}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ соответственно равны 6,113 и 11,871 эВ; атомный радиус 197,3, ионный: Ca^{+2} – 106, ковалентный – 174 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,0, по Оллреду 1,04;

эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 4,40, по Фрезе-Фишеру 5,69 (Фишер А.Я., Перельман А.И., 1973; Эмсли Дж., 1993).

С кальцием, а точнее с такими кальцийсодержащими минералами как известняк, гипс, алебастр, человек познакомился очень давно. Больше того, уже в древние времена люди превращали путем обжига известняк в негашеную известь, и об этом упоминал Плиний Старший (23-79 гг. н. э.). Слово «алебастр» в древности служило для обозначения двух кальцийсодержащих минералов. За первым (одной из разновидностей сульфата кальция) это название сохранилось до сих пор, но в Египте, например, под этим словом понималась одна из разновидностей кальцита (карбоната кальция). Гипс также используют с давних пор в качестве строительного материала. Раствор на основе гипса применяли при строительстве пирамид и храмов. Теофраст под словом «гипс» понимал также два кальцийсодержащих минерала: сам гипс и продукт его частичной дегидратации. Чистый оксид кальция впервые был описан немецким химиком И. Поттом еще в 1746 г., однако попытки получить из него металл с помощью различных восстановителей к успеху не привели. Эту идею впервые осуществил английский химик Г. Дэви. Свободный кальций им был выделен электролизом из смеси влажной гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и окиси ртути HgO . Это произошло в 1808 г. В том же году тем же методом независимо от Г. Дэви получили кальций И. Берцелиус и М. Понтин (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Кальций является химически активным элементом. На воздухе, содержащем пары воды, быстро покрывается слоем смеси оксида CaO и гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Он интенсивно окисляется кислородом до CaO . С водой кальций реагирует с выделением H_2 и образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$; интенсивно реагирует с галогенами, давая CaX_2 . С углеродом кальций образует карбид CaC_2 , с бором – борид CaB_2 , с кремнием – силициды Ca_2Si , CaSi , с фосфором – фосфиды Ca_3P_3 и CaP_5 , с халькогенами – халькогениды CaS , CaSe , CaTe . Известны также полихалькогениды CaS_4 , CaS_5 , Ca_2Te_3 . Он медленно реагирует с жидким NH_3 с выделением H_2 и образованием амида $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$. При взаимодействии солей кальция с водой образуются кристаллогидраты. В структуре кристаллогидратов ион Ca^{2+} обычно окружен 6, иногда 7-9 молекулами воды. Комплексы, содержащие ион Ca^{2+} , образуются в водных растворах, преимущественно с кислородсодержащими хелатообразующими лигандами, в частности, с комплексонами, например $[\text{Ca}(\text{ЭДТА})]^{2-}$ (ЭДТА – анион этилендиаминтетрауксусной кислоты). Кальций образует интерметаллические соединения с Ag, Au, Al, Cu, Mg и Pb (Дракин С.И., Чукуров П.М., 1990).

4.2.3.2. Распространение кальция в природе

По распространенности в земной коре кальций занимает пятое место после кислорода, кремния, алюминия и железа. Кларк этого элемента в земной коре равен 3,38 %. Содержание кальция уменьшается от глубин к «гранитному» слою литосферы. В базальтовом слое средняя концентрация этого элемента равна 5,8 %, в гранитном – 2,7 %. Кальций выпадает в осадок в ранние стадии кристаллизации магмы, но содержится и в осадочных после кристаллизации растворах. Высокое содержание кальция в земной

коре обуславливает наличие многочисленных минералов, около половины которых относится к гипогенным силикатам. Известно около 400 кальцийсодержащих минералов. Наиболее распространены кальцийсодержащие силикаты и алюмосиликаты: анортит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3]$), диопсид ($\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), волластонит ($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$), а также кальцит (CaCO_3), доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), фосфорит ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl})$), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и флюорит (CaF_2). Из-за своих размеров катион Ca^{2+} не может войти в структуру гипергенных силикатов, поэтому при выветривании и трансформации гипогенных силикатов в глинистые минералы освобождается большое количество этого элемента. По этой причине кальций активно вовлечен в процесс геологического круговорота веществ. Его водорастворимые соединения, главным образом бикарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, поступают в природные воды и мигрируют с ними в океан (Добровольский В.В., 1998).

Геохимия кальция в зоне гипергенеза показана на рисунке 56 (Перельман А.И., 1972). Кальций – элемент нижней базальтовой части земной коры. В биосфере происходит исключительно резкая его дифференциация: содержание в осадочных породах понижено, а в карбонатных – повышено.

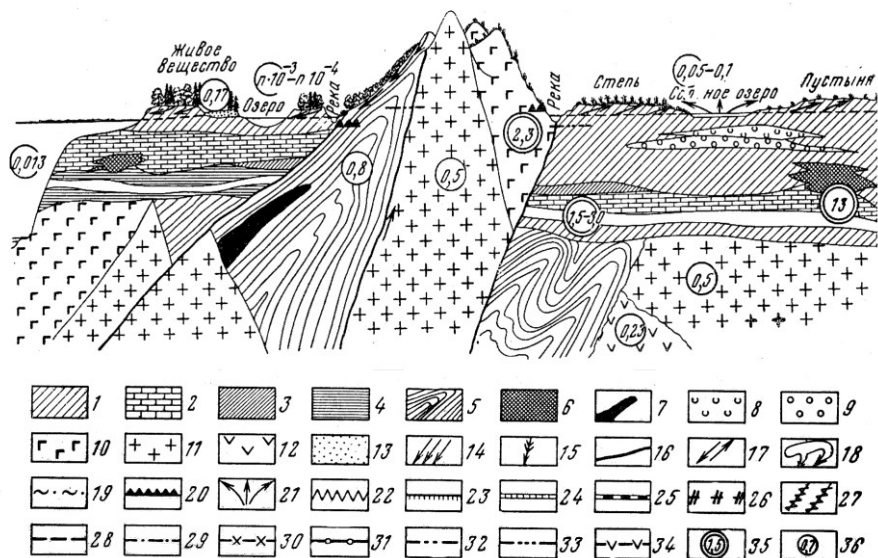


Рис. 56. Геохимия кальция в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислое выщелачивание; 15 – сернокислое выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. Кларки концентрации: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

Кальций играет важную роль в процессах почвообразования, он входит в состав почвенного поглощающего комплекса, участвует в обменных реакциях почвенного раствора, обуславливая высокую буферную способность почв в кислом интервале среды. Гуматы кальция играют также важную роль в формировании структуры почвы, во многом обеспечивая ее водопрочность. Кроме того, кальций активно участвует в процессах осаждения полуторных окислов марганца, нередко формируя конкреционные образования совместно с этим элементом и кремнеземом (Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

Миграционная способность кальция во многом определяется почвенно-климатическими условиями. В гумидном климате при активном развитии в почвах процесса выщелачивания он выносится в реки, озера, моря и океаны. Кларк кальция в Мировом океане равен 0,04 %. В океанической воде он не задерживается, а концентрируется в скелетах организмов и после их гибели осаждается на дно преимущественно в форме CaCO_3 . Известковые илы широко распространены во всех океанах на глубине не более 4 тыс. м. Около 250 лет назад во втором кругосветном путешествии Джеймса Кука сопровождал немецкий естествоиспытатель Иоганн Рейнгольд Форстер, воображение которого поразила изумительная картина коралловых островов Тихого океана. Но дело было не только в красоте рифов и лагун. И.Р. Форстер, пожалуй, первым осмыслил и оценил ту грандиозную созидательную деятельность живых организмов, благодаря которой возникают известковые массивы. В течение невообразимо долгих геологических эпох происходило накопление скелетиков, панцирей и раковин отмирающих организмов. И вот – целые горы! Правда, еще за 40 лет до И.Р. Форстера великий шведский натуралист Карл Линней сказал: «*Omne calx ex wermibus*» («Весь известняк из червей»), подразумевая под червями всех беспозвоночных. Сказал, но дальше этого не пошел. И.Р. Форстер же, вернувшись из плавания, опубликовал книгу, где изложил свои взгляды, которые вскоре нашли развитие в трудах многих ученых. Словно вторя И.Р. Форстеру, уже в наше время поэт С. Кирсанов воскликнул:

Я – мел,
Который морем был
И рыб и птиц имел
И побелел.
Я меловой период.
В глубине
Есть отпечатки раковин на мне.

Известняк, мел, мрамор... Все это по-латыни именуют словом «калькс», от которого произошло название серебристого элемента из семейства щелочноземельных металлов – кальция. И недаром. Ведь известняк, а также мел и мрамор – это породы, состоящие из кальцита, минерала, содержащего карбонат кальция, его углекислую соль (Терлецкий Е.Д., 1986).

В аридном и супераридном климате кальций выпадает из растворов в виде карбонатов, формируя мощные толщи карбонатных пород и иллювиально-карбонатные горизонты в почвах. С выщелачиванием кальция из известняковых массивов связано развитие карста, образование пещер, сталактитов и сталагмитов.

В почвах кислого ряда, характеризующихся значительным проявлением процесса выщелачивания, наблюдается явление биогенного накопления кальция в подстилке и аккумулятивных поверхностных горизонтах. Обусловлено это той важной ролью, которую выполняет этот элемент в растительных организмах. В ходе геологической истории росло биогенное карбонатообразование, а химическое осаждение кальцита уменьшалось. Постепенно изменяется и размер вовлечения кальция в биологический круговорот. Подсчитано, что в доисторический период его потребление с приростом составляло 137 кг/га в год. Весь этот кальций возвращался в почву с растительным опадом, т. е. малый биологический круговорот кальция носил почти замкнутый характер. В настоящее время ситуация коренным образом изменилась: растительность полей выносит ежегодно только 30-50 кг/га кальция, но большая его часть отчуждается с урожаем (рис. 57; Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).



Рис. 57. Биогеохимический цикл кальция

Но нарушение биогеохимического круговорота кальция в настоящее время происходит не только и не столько за счет отчуждения части его с сельскохозяйственной продукцией, но и за счет использования карбонатных пород в строительстве, сельском хозяйстве (известкование почв), металлургической промышленности (Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

Согласно расчетам В.В. Добровольского (1998), масса кальция, вовлеченного в годовой биологический круговорот, составляет $3,4 \cdot 10^9$ т/год. С континентальным стоком в форме катионов Ca^{2+} выносятся около $0,5 \cdot 10^9$ т/год этого элемента; несколько меньшее количество удаляется с твердым стоком – $0,471 \cdot 10^9$ т/год. Кроме того, с поверхности суши в океан с пылью, содержащейся в воздухе, выносятся $0,048 \cdot 10^9$ т/год кальция. Его средняя концентрация в океанических атмосферных осадках, согласно расчетам В.С. Савенко (1976), равна 0,36 мг/л. Следовательно, в осадках, образующихся в течение года над Мировым океаном, содержится $164 \cdot 10^6$ т кальция; 20 % «сухих» осадков – $32,8 \cdot 10^6$ т. По данным В.В. Добровольского (1998), общая масса кальция, поступающая на протяжении года

из океана в атмосферу, составляет около $197 \cdot 10^6$ т. Примерно $22 \cdot 10^6$ т, по его подсчетам, переносится с океаническими воздушными массами на сушу, а остальные вновь возвращаются в океан. Средняя концентрация кальция в атмосферных осадках над сушей 3 мг/л. Следовательно, утверждает В.В. Добровольский (1998), в осадках, выпадающих на протяжении года на поверхность Мировой суши, содержится $339 \cdot 10^6$ т этого элемента. С учетом 20 % на «сухое» осаждение ($68 \cdot 10^6$ т) общая масса кальция, участвующая в годовом обмене суша–атмосфера, составляет $407 \cdot 10^6$ т.

В глубинных слоях Атлантического океана кальция содержится $4,3 \cdot 10^{-2}$ %, Тихого океана – $4,4 \cdot 10^{-2}$ %, в поверхностных слоях вод обоих океанов концентрация этого элемента равна $3,9 \cdot 10^{-2}$ % (Эмсли Дж., 1993).

Валовое содержание кальция в почве колеблется от 0,1 до 2,0 %. Почвы, образованные из продуктов выветривания известняков, могут содержать до 10 % этого элемента. Высоким содержанием кальция отличаются и почвы низинных торфяников. Содержание кальция в почве прежде всего зависит от материнской породы и степени ее выветривания. В аридосолях содержится приблизительно 5 % кальция, альфисоли и оксисоли содержат его соответственно 1,0 и 0,6 %.

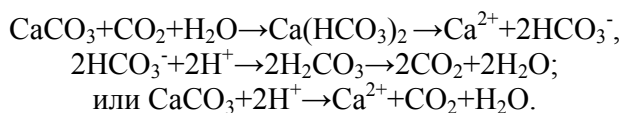
Кальций в почве представлен в виде водорастворимых солей, обменно-поглощенных ионов, а также кальцием, входящим в состав кристаллических решеток минералов и органического вещества почвы.

При характеристике почв определяют валовое содержание, обменный и водорастворимый кальций. Согласно К.К. Гедройцу (1955), растения могут использовать только кальций водорастворимый и обменный. Почвы с высоким содержанием обменного кальция обладают наиболее ценной агрономической структурой и другими благоприятными физическими и физико-химическими свойствами, обеспечивающими высокое плодородие. Наиболее богаты обменным кальцием черноземы; при переходе от черноземов к югу в зону каштановых, а затем сероземных почв, и к северу в зоны серых лесных и дерново-подзолистых почв, содержание обменного кальция снижается. При недостаточной насыщенности почв обменным кальцием применяют известкование и гипсование. Известкование – очень старый способ улучшения бедных почв. Значение рН солевой суспензии почвы показывает степень насыщения поглощающего комплекса водородом; путем титрования с добавлением кальция легко может быть определено количество основания, нужное для доведения рН до нейтрального значения, и, исходя из результатов таких определений, даются надежные практические рекомендации по известкованию. Возможно, именно потому, что нет никаких трудностей в определении «доступности» кальция в почвах и в составлении практических рекомендаций для внесения дополнительной извести, по мнению Дж.У. Кука (1970; 1975), существует тенденция пренебрегать кальцием в почвенно-агрохимических исследованиях.

Наиболее распространенными кальцийсодержащими минералами являются карбонат кальция (CaCO_3) и доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). В небольшом количестве встречаются гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), различные фосфаты кальция и апатиты. Из силикатных минералов особенно богаты кальцием плагиоклаз, пироксены и амфиболы. В числе других минералов, содержащих этот

элемент, в почвах встречаются полевой шпат, роговая обманка и эпидот. Они входят в состав изверженных и метаморфических пород, медленно выветриваются и играют гораздо меньшую роль в питании растений кальцием, чем карбонаты или сульфаты.

Растворимость кальцийсодержащих минералов в почве зависит от величины рН и содержания диоксида углерода. При подкислении она резко возрастает. Причем, карбонат кальция встречается в почве только при значениях рН выше 7,0 и определяет содержание этого элемента в почвенном растворе. Растворение карбонатов кальция и доломита ускоряется углекислым газом, выделяемым при разложении микроорганизмами органических веществ и дыхании корней растений. Процесс выветривания карбонатов имеет большое значение для разрушения известняковых и доломитовых пород, обезызвествления карбонатных осадочных отложений, таких как лесс и ледниковый валунный мергель, и карбонатных почв. Вначале образуется хорошо растворимый гидрокарбонат кальция, диссоциирующий на ионы Ca^{2+} и HCO_3^- . Ионы водорода нейтрализуются с образованием CO_2 и H_2O . В результате обменной реакции появляются свободные ионы Ca^{2+} , часть которых образует соли с различными ионами почвенного раствора, а основная их доля обменно адсорбируется глинистыми минералами и гуминовыми кислотами:



Кальций доминирует среди обменных катионов почвенного поглощающего комплекса. На его долю приходится 40-75 % катионообменной емкости большинства почв. Исключение составляют содержащие натрий щелочные почвы, кислые почвы с высоким содержанием алюминия и водорода, а также сформированные на серпентинитах богатые магнием почвы. В пахотном горизонте черноземов Ca^{2+} составляет 70-95 % емкости катионного обмена, Mg^{2+} – 3-11 %, K^+ – 0,3-5 %, Na^+ – 0,2-5 %, $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ – 0-0,15 %, а у кислых подзолистых почв, напротив, Ca^{2+} – 5-25 %, Mg^{2+} – 0,2-3 %, K^+ – 0,2-3 %, Na^+ – следы, $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ – 70-90 %. Высокое насыщение многих почв кальцием обусловлено легким выветриванием кальцийсодержащих минералов, меньшей мобильностью его двухвалентного катиона по сравнению с одновалентными ионами.

Обменный кальций находится в равновесии с кальцием почвенного раствора, и это равновесие регулируется относительной силой его закрепления в ППК, которая, в свою очередь, зависит от природы катионообменных участков, дополнительных катионов и концентрации анионов в почвенном растворе. Содержание ионов кальция в почвенном растворе во много раз превосходит концентрацию других катионов. Оно составляет 100-300 мг/кг, что почти в 2 раза выше концентрации Mg^{2+} , в 10 раз – K^+ . Высокое насыщение многих почв кальцием обуславливает практически всегда полное обеспечение растений этим элементом. Недостаток кальция возникает очень редко. Но все же такое явление можно ожидать в солонцеватых почвах, где поступление этого элемента в растения сильно за-

держивается присутствием значительного количества поглощенного натрия (Кауричев И.С., Александрова Л.Н., Гречин И.П. и др., 1982).

Велика роль кальция в регулировании реакции почвенного раствора, формировании структуры почвы и содействии деятельности микроорганизмов.

В почвах избыточное количество кальция не может сохраняться в обменной, но потенциально доступной форме, таким же образом, каким большинство почв «фиксирует» калий в межпакетном пространстве кристаллической решетки, и тем самым предотвращает его вымывание. Однако некоторое количество кальция может быть удержано в почвенных минералах.

Размер потерь кальция из почв, обусловленных вымыванием, зависит от количества атмосферных осадков, удобрённости, валовых запасов элемента, характера рельефа и механического состава и варьирует от 50 до 350 кг/га. Как свидетельствуют результаты исследований И.Г. Юлушева (1985), полученные в лизиметрическом опыте, за год из дерново-подзолистой почвы кальция вымывалось 120-160 кг/га.

Фильтрующиеся через почву осадки обогащены продуктами постоянно протекающих в ней физико-химических, химических и биологических процессов, а также водорастворимыми солями удобрений и мелиорантов, причем на долю кальция приходится по эквиваленту 50-65 % всех вымываемых катионов (Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И., 2002). Чем больше кальция содержится в почве, тем легче он теряется вследствие вымывания. На величину его потерь оказывают влияние и вносимые на поля удобрения. Аммонийные формы азотных удобрений способствуют вытеснению обменного кальция из почвенных коллоидов, и он теряется с просачивающейся водой, сопровождаемый подвижным анионом для поддержания электрической нейтральности. Ион аммония впоследствии нитрифицируется, и образовавшиеся нитраты нейтрализуют вытесненные из ППК ионы кальция. По данным Дж.У. Кука (1970), внесение 1 ц сульфата аммония влечет за собой потерю кальция, эквивалентную примерно 1 ц карбоната кальция. Применение фосфатов аммония вызывает меньше потерь, поскольку фосфаты фиксируются почвой. Калийные удобрения также способствуют потере кальция из почвы. Его вымывание уменьшается с увеличением глубины слоя почвы, причем часть вымытых из пахотного горизонта почвы катионов в сухие периоды года возвращается с восходящими токами воды по капиллярам. По данным исследований Б.А. Ягодина, Ю.П. Жукова и В.И. Кобзаренко (2002) с хроматографическими колонками, в пахотный слой почвы поднималось 14-35 % утраченного кальция.

4.2.3.3. Значение кальция в жизни растений

Убедительные данные по содержанию кальция в золе растений, принадлежащих к самым различным ботаническим семействам, приводятся в трудах А. Humboldt (1798), N.T. Saussur (1804), F. Salm-Horstmar (1849) и J. Sachs (1857). О необходимости и незаменимости кальция в жизни растений впервые высказался в 1804 г. N.T. Saussur.

Растения потребляют разное количество кальция. Так, хозяйственный вынос CaO при урожайности зерна 2-3 т/га у зерновых колосовых составляет 20-40 кг/га, у зернобобовых – 40-60 кг/га. Картофель, сахарная свекла (20-30 т/га) выносят 60-120 кг CaO/га, клевер, люцерна (20-30 т/га), под-

солнечник (2-3 т/га) – 120-250 кг СаО/га, капуста (50-70 т/га) – 300-500 кг СаО/га (Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И., 2002).

Различные части и органы растения содержат разное количество кальция: в листьях и стеблях его значительно больше, чем в семенах. Больше всего кальция содержится в клеточных стенках листьев – 42,0-56,0 % и корней – 36,0-42,0 %. Значительно меньше его концентрация в вакуолярном и плазменном соке: для листьев – 15,5-27,5 %, а для корней – 18,0-25,7 %. Минимальное количество этого элемента обнаружено в пластидах – 2,0-7,0 % и в митохондриях – 1,0-10,5 % (Зейналова Г.Ф., 1970).

По отношению к кальцию различают кальцефильные растения (известколюбы), кальцефобные растения (избегающие известь) и индифферентные к кальцию растения. Кальцефилы требуют для своего развития обилия кальция, нейтральную или слабощелочную среду и повышенное содержание в почве органического вещества. Особенно обильны кальцефилы на известковых и меловых отложениях. Кальцефобы развиваются лучше в слабокислой среде на почвах, бедных кальцием.

Кальций необходим для роста и развития надземных органов и корневой системы растений. Потребность в нем проявляется уже в фазу прорастания семян (Агеева В.В., Чижова С.И., Прусакова Л.Д., 1999). В растениях кальций может находиться в виде карбонатов, фосфатов, сульфатов, а также в форме солей пектиновой и щавелевой кислот. Различают три состояния кальция в клетке: 1) кальций, локализованный внутри клеточных органелл, в т. ч. в сети эндоплазматического ретикула, в ядрах, митохондриях, секреторных гранулах, лизосомах; 2) хелатированный кальций, т. е. тот, который ассоциирован с анионом или молекулой цитоплазматического белка, и 3) свободный или ионизированный кальций, находящийся в равновесии с хелатированным кальцием (Левицкий Д.О., 1990).

До 65 % кальция, содержащегося в растениях, извлекается водой, а остальное количество можно экстрагировать обработкой слабой уксусной и соляной кислотами (Бардышев М.А., 1984). Поступает он в растение в виде катиона Ca^{2+} через корни и диффундирует латерально по апопластическому пространству. Основным барьером для дальнейшей диффузии Ca^{2+} являются утолщенные стенки эндодерма (Левицкий Д.О., 1990). Поглощение кальция 6-дневными проростками было нечувствительно к температуре и присутствию динитрофенола, а следовательно, носило пассивный характер. Однако поглощение его вакуолизированной частью корня было связано с обменом веществ. В других опытах с интактными растениями первая порция ^{45}Ca поглощалась пассивно и легко вытеснялась из корней при промывании, однако в дальнейшем поглощение шло активно и с постоянной скоростью. Как показали исследования Ф.Г. Каримовой, Е.К. Бунтуковой и О.И. Тарчевской (1989), в мембранах растительных клеток функционирует Na/Ca-обменник. Метаболический контроль над поглощением кальция сохраняется, пока его концентрация в растворе не превышает 0,05 ммоль/л, после чего часть поглощения носит пассивный характер. По мнению С.А. Барбера (1988), преобладающая часть кальция в растениях поступает с транспирационным потоком, но при низких его концентрациях в почвенном растворе поглощение носит активный характер.

В растительной клетке уровень цитоплазматического Ca^{2+} примерно в 1000 раз ниже, чем во внешней среде. По мнению Д.О. Левицкого (1990), для предотвращения токсического действия высоких концентраций Ca^{2+} на внутриклеточный метаболизм растительные клетки используют системы выведения Ca^{2+} через внешнюю мембрану и запасания во внутриклеточных органеллах. Выброс Ca^{2+} из клеток растений, опосредованный работой Са-АТФазы, может регулироваться кальмодулином.

Д.О. Левицкий (1990), рассматривая возможные способы удаления Ca^{2+} из цитоплазмы клеток, выделяет три универсальных пути: поглощение сетью эндоплазматического ретикулума, АТФ-зависимый и потенциалзависимый перенос через плазматическую мембрану. Первые два процесса осуществляют кальцийпереносящие белки (Са-насосы), близкие по ряду функциональных свойств, но принципиально отличающиеся структурно. Третий процесс, обеспечиваемый электрогенным Na/Ca-переносчиком, в явном виде не зависит от источника энергии (АТФ), однако он реализуется за счет энергии, запасенной в неравновесном распределении ионов по обе стороны плазмалеммы. В зависимости от знака потенциала и соотношения трансмембранных градиентов Na^+ и Ca^{2+} обмен этих ионов может осуществляться в обоих направлениях.

В дополнение к традиционным внутриклеточным системам кальциевых насосов эндоплазматической сети и митохондрий, свойственным животным клеткам, зрелые растительные клетки содержат также крупную Са-аккумулирующую органеллу – центральную вакуоль, занимающую от 10 до 90 % клеточного пространства. В вакуолях запасаются ионы, сахара, органические кислоты и гидролитические ферменты. Концентрация Ca^{2+} в вакуоли может достигать нескольких миллимолей на 1 л. Хотя в пластидах концентрация Ca^{2+} еще выше (до 15 ммоль/л), очевидно, что из-за большого объема именно центральная вакуоль осуществляет функцию аккумуляции и хранения основной части клеточного Ca^{2+} . Большая часть Ca^{2+} , сосредоточенного в центральной вакуоли, не может мобилизоваться и поступать в цитоплазму ввиду того, что в вакуоли высока концентрация оксалата, с которым Ca^{2+} образует малорастворимый комплекс (Бушуева Т.М., 1964).

Вакуолярная мембрана, т. е. тонопласт, содержит систему АТФ-зависимого переноса Ca^{2+} . Так как этот перенос через мембрану активируют и ингибируют те же соединения, что и воздействующие на активность Н-АТФ-азы тонопластов, сделан вывод, что за этот перенос отвечает не Са-АТФ-аза, а $\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ -обменник (Schumaker K., Sre H., 1986). Движущей силой переноса Ca^{2+} , равно как и других веществ, через тонопласт в этом случае является градиент водородных ионов. На рисунке 58 представлена предложенная Д.О. Левицким (1990) взаимосвязь потоков Ca^{2+} и основных метаболических процессов в клетке.

Растения потребляют кальций в течение всего периода вегетации. Однако его поглощение и прочность связывания корнями зависит от биологических особенностей культуры и фазы развития растений. З.А. Баранова и А.С. Фрид (1974) указывают, что поглощение кальция овсом увеличивается с возрастом до фазы колошения, а затем постепенно снижается. Работами Д.А. Сабина (1940; 1955) и И.И. Колосова (1962) установлено, что

в период цветения у пшеницы заметно ослабевает прочность связывания этого элемента корневой системой; замечено даже значительное его выделение из растения в питательный раствор. С другой стороны, такая картина не всегда четко проявляется. Так, Ю.Я. Мазель (1968) нашел, что поглощение кальция подсолнечником происходит в течение всего периода развития. В работе А.З. Юнга (1970) отмечается, что его содержание на единицу массы горчицы и петунии не зависит от фазы развития растений.

При наличии в растворе нитратного азота поступление кальция в растения усиливается, а в присутствии аммиачного азота вследствие антагонизма между катионами Ca^{2+} и NH_4^+ – снижается (Вильдфлуш И.Р., Кукреш С.П., Цыганов А.Р. и др., 2000). С увеличением концентрации катионов калия в почвенном растворе снижается накопление кальция в растениях, однако этот угнетающий эффект выражен значительно слабее, чем в случае с аммонием. Имеется обратная связь между поглощением кальция растениями и концентрацией магния в почвенном растворе. Причем, угнетающее действие магния намного сильнее действия калия или аммония. Известкование почвы с целью снизить в ней содержание ионов алюминия и водорода приводит к взаимодействию таких факторов роста растений, как концентрация кальция и pH. При значениях $\text{pH} < 4,5$ поглощение кальция корневой системой тормозится, при $\text{pH} > 4,5$ этого эффекта не наблюдается.

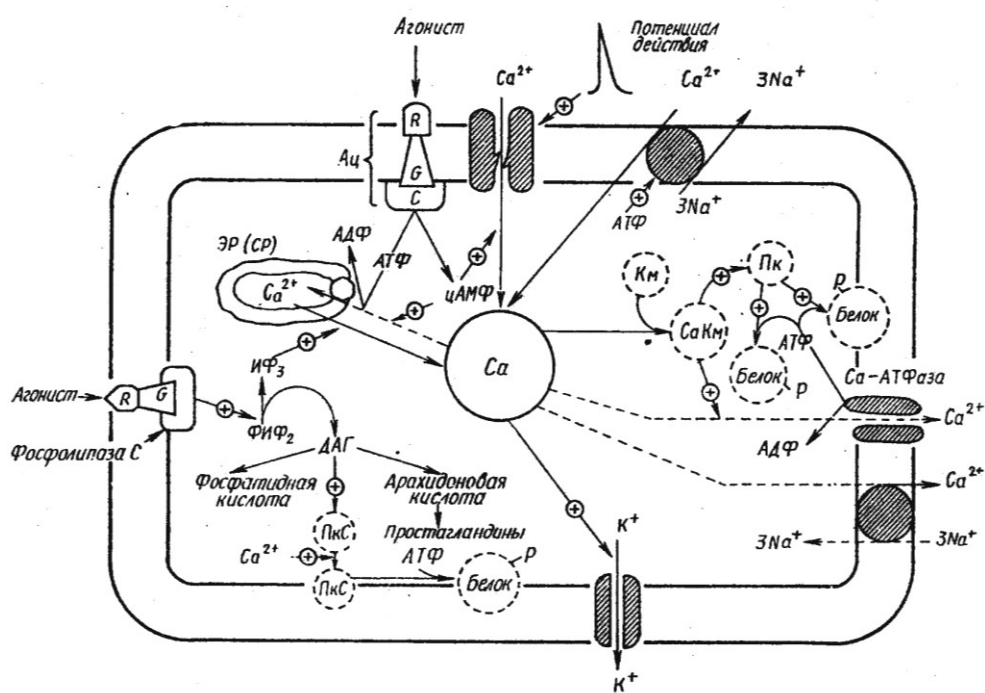


Рис. 58. Взаимосвязь потоков Ca^{2+} и основных метаболических процессов в клетке

С – каталитическая единица аденилатциклазы, G – G-белок, R – рецептор, Ac – аденилатциклазный комплекс, Даг – диацилглицерин, ИФ₃ – инозит-1,4,5-трифосфат, Км – кальмодулин, Пк – кальмодулинзависимая протеинкиназа, ПкС – протеинкиназа С, ФИФ₂ – фосфатидиноид-4,5-дифосфат, ЭР (СР) – эндоплазматический и саркоплазматический ретикулум, соответственно знаком «+» обозначено активирующее воздействие

Источником для питания растений кальцием служат карбонаты, сульфаты, хлориды, нитраты и другие неорганические соли, а также гумат этого элемента. Роль кальция в развитии растения многосторонняя. Он реагирует с различными органическими кислотами, образуя соли, и тем самым является в определенной мере регулятором рН клеточного сока (Якушкина Н.И., 1980). Он входит в состав ядра, митохондрий, рибосом, пластид, цитоплазмы, мембран, клеточной стенки и других органоидов и включений клетки и необходим для поддержания их структуры. Как показали Т.М. Бушуева и О.А. Семихатова (1965), для нормальной структуры и функции хлоропластов также необходимо некоторое пороговое содержание кальция в этих органеллах. Кроме того, кальций является составной частью пектиновых веществ, соединяющих стенки клеток друг с другом, без него не образуется плазмолемма. Кальций усиливает обмен веществ, играет важную роль в фотосинтезе и передвижении углеводов, в процессах усвоения азота растениями, ускоряет распад запасных белков семени при прорастании. Он регулирует кислотно-щелочное равновесие в клетке, изменяет коллоидное состояние цитоплазмы, увеличивая вязкость и снижая осадочность, что видно на опытах с формами плазмолиза. В солях кальция плазмолиз имеет вогнутую форму, т. к. более вязкая цитоплазма с трудом отстает от клеточных оболочек (Якушкина Н.И., 1980). Кальций принимает участие в поддержании структуры хромосом, являясь связующим звеном между ДНК и белком. Этот элемент активирует дегидрогеназы, амилазы, фосфатазы, киназы, липазы, а так же другие ферменты и ферментативные системы клетки. Его действие основано на участии в образовании третичной и четвертичной структуры белка, создании мостиков в фермент-субстратных комплексах, влиянии на состояние аллостерических центров. Регулирующее влияние кальция на обмен веществ зависит также от его взаимодействия с кальциевым внутриклеточным рецептором – белком кальмодулином. Комплекс кальций-кальмодулин активирует протеинкиназы, транспортную Са-АТФ-азу, АТФ-азу актомиозина, фосфодиэстеразу, липоксигеназу, супероксиддисмутазу и другие ферментативные системы. С участием кальцийсодержащего фермента – кальмодулина регулируется также концентрация внутриклеточного кальция. Кроме того, комплекс Са-кальмодулин контролирует транскрипцию РНК, фосфорилирование белков, геотропизм, сборку микротрубочек ахроматинового веретена, образование цитоскелета клетки и формирование клеточной стенки. Влиянием ионов кальция на сборку-разборку элементов цитоскелета объясняется его необходимость для нормального течения митоза. Кальций участвует в слиянии везикул Гольджи при формировании фрагмопласта и новой клеточной стенки.

Важная роль принадлежит ионам кальция и в стабилизации мембран. Взаимодействуя с отрицательно заряженными группами фосфолипидов, он стабилизирует мембрану и снижает ее пассивную проницаемость. За кальцием признают функцию обезвреживания в растениях щавелевой кислоты. Велика роль этого элемента как антагониста других катионов. Задерживая избыточное поступление в клетку одних элементов, он в то же время стимулирует поглощение других. Ион кальция участвует в генерации био-

электрических реакций у высших растений. М.Ю. Черницкий, Л.А. Паничкин и О.Ю. Купленский (1993) установили функционирование в мембранах возбудимых селективных кальциевых каналов. Переносимый через них кальциевый поток, по мнению М.С. Синявина и Н.Н. Третьякова (2001), вместе с потоком еще какого-либо иона формирует первую составляющую двухкомпонентной биоэлектрической реакции.

Все сказанное выше указывает на особую роль кальция в жизни растений. Однако в условиях переувлажнения корнеобитаемой среды и возникающей вследствие этого гипоксии наблюдается уменьшение количества доступного для растений кальция. Это происходит из-за падения окислительно-восстановительного потенциала почвы, ухудшения ее ионообменных свойств, накопления восстановленных продуктов. При переувлажнении почвы в результате денитрификации исчезают нитраты, образуется больше подвижных форм фосфатов, накапливаются в токсических количествах двухвалентные ионы железа, марганца, серы, ионы аммония. Эти ионы замещают в почвенном растворе ионы натрия, калия, кальция, магния (Гарюгин Г.А., 1977). Очевидно, что растения в этих условиях не могут удовлетворить свою потребность в ионах кальция. При переувлажнении и переуплотнении почвы есть и другая проблема – собственно гипоксия (низкая концентрация кислорода). В условиях богарной культуры земледелия гипоксия может возникать практически в любое время года, но преимущественно весной и осенью. Зимой она возможна при сравнительно высокой температуре воздуха в мощном снежном покрове.

В рисоводстве гипоксия, как правило, наблюдается в период получения всходов риса. Рис обладает хорошо развитой аэренхимой, но и эта культура страдает от недостатка кислорода в период прорастания семян и получения всходов. В случае недостаточной аэрации в растениях риса происходят биохимические процессы, направленные на адаптацию к гипоксии (Гринева Г.М., 1980). Наиболее опасна нехватка кислорода на этапе прорастания семян и получения всходов. Будучи затопленными, семена и проростки не имеют возможности контактировать с атмосферой, при этом количество кислорода, растворенного в воде, очень незначительно (при 20°C в 1 л чистой воды растворяется 6,32 мг кислорода). Ситуация меняется в лучшую сторону, когда проростки риса оказываются над поверхностью воды. Считается доказанным, что растения способны к транспорту кислорода из атмосферы в корни, но эта способность у различных растений выражена в разной степени.

При недостатке кальция в питательной среде нарушаются барьерные функции плазмолеммы, что приводит к избыточному поступлению в клетки одновалентных катионов натрия и калия. У растений, испытывающих острый недостаток кальция, наблюдается повышенная утечка белков из клеток – явление, получившее название «кальциевый парадокс» в растительных тканях (Каримова Ф.Г., Бунтукова Е.К., Тарчевская О.И., 1989).

Особенно чувствительны к недостатку кальция митохондрии. При дефиците этого элемента сухая масса фракции митохондрий снижается значительно сильнее, чем масса целой ткани и фракций других клеточных структур (Жолкевич В.Н., Шидловская И.Л., 1971; Мазаева М.М., 1980). Изменя-

ется и химический состав митохондрий: падает процент белкового азота, возрастает доля водорастворимых веществ, снижается содержание как общего, так и связанного с белком кальция (Бушуева Т.М., Берс Э.П., Соловьева Л.Ф., 1964). Согласно электронно-микроскопическим данным, у растений, испытывающих острый недостаток кальция, митохондрии набухают, их матрикс просветляется, в мембранах появляются разрывы и расслоения. Столь большие структурные изменения митохондрий приводят к снижению их функциональной активности и всего энергетического обмена в целом. Как свидетельствуют экспериментальные данные Т.М. Бушуевой, Э.П. Берс и Л.Ф. Соловьевой (1964), митохондрии, выделенные из тканей растений, испытывающих кальциевое голодание, интенсивно поглощают кислород, однако этерификация ими неорганического фосфора тормозится, поэтому коэффициент Р/О снижается. При недостатке кальция в первую очередь страдают молодые меристематические ткани и корневая система растений. У делящихся клеток не образуются новые клеточные стенки, в результате возникают многоядерные клетки. Недостаток кальция приводит к набуханию пектиновых веществ, что вызывает ослизнение клеточных стенок и их разрушение. В результате корни, листья и отдельные участки стебля загнивают и отмирают. У растений, испытывающих кальциевое голодание, нарушается нормальное перемещение углеводов и снижается устойчивость к неблагоприятным условиям внешней среды. Недостаток этого элемента наблюдается, как правило, при возделывании сельскохозяйственных культур на солонцеватых почвах и почвах легкого гранулометрического состава. Кальций, в отличие от азота, фосфора и калия, не может повторно использоваться, поэтому признаки кальциевого голодания появляются прежде всего на молодых листьях.

4.2.3.4. Кальций в организме человека и животных

Кальций является постоянным компонентом всех без исключения живых организмов. Его кларк в организме человека равен 1,4 %. Можно сказать, что кларки кальция в земной коре и в организме человека – числа одного порядка. В связи с этим В.И. Вернадский (1954) заметил: «Но, может быть, ни для какого химического элемента это значение живого вещества не выражено так резко и ярко, как выражено оно для кальция, для того металла, который резко преобладает над другими по своей концентрации в организмах, в среднем составе живого вещества. Мы видели, что в среднем количество его в живом веществе приближается к его среднему количеству в земной коре; это единственный металл, который концентрируется в организмах и выделяется в них в виде карбонатов, фосфатов, оксалатов...». По мнению Е.Д. Терлецкого (1986), ни один другой металл, даже железо, не играет такой важной биологической роли, как кальций. И было бы заблуждением считать, что он идет лишь на построение скелета. Нет! По своим функциям в живых системах он настолько универсален, что, пожалуй, не имеет себе равных не только среди металлов, но и среди других химических элементов. Достаточно сказать, что кальций присутствует во всех тканях и жидкостях животных и человека, а его ионы оказывают влияние практически на все процессы, протекающие в клетке, способствуют свертыванию крови, регулируют проницаемость клеточных мембран,

стимулируют передачу нервного импульса, являются основными участниками механизма мышечного сокращения, активируют действие многих ферментов. В частности, кальций активирует фермент протромбиназу, под действием которой протромбин превращается в активный тромбин, а также ферменты липазу, лецитиназу, актомиозинаденозинтрифосфатазу.

Ионы кальция необходимы для синтеза молочной кислоты и свертывания молока. Они укрепляют защитные функции организма, понижая клеточную проницаемость для вредных веществ и повышая фагоцитарную функцию лейкоцитов. В желудке часть кальция растворяется, а нерастворимые соединения под действием соляной кислоты переходят в легко растворимую форму хлористого кальция. В таком виде в желудке он легко всасывается в кровь.

Согласно А. Хеннига (1976), функции кальция сводятся к следующему:

- незаменимый компонент скелета и зубов;
- необходим для нормального функционирования нервной ткани;
- оказывает влияние на эффективность гормонов (2 АМФ);
- необходим для преобразования протромбина в тромбин (свертывание крови);
- от кальция зависит нормальная функция скелетной и сердечной мускулатуры, а также гладких мышц, хотя здесь он может быть заменен стронцием;
- поддержание нормальных условий в клетке для создания биоэлектрического потенциала на клеточной поверхности;
- вероятно, необходим для протеолитического действия трипсина.

Основные пути поступления кальция в организм – пероральный и ингаляционный. Основным органом депонирования этого элемента – скелет. Местом наибольшей резорбции кальция является двенадцатиперстная кишка и начальный отдел толстой кишки (Бауман В.К., 1977).

Кальция в нашем организме содержится больше, чем остальных металлов, вместе взятых, – целый килограмм! Это понятно: основная масса его входит в состав скелета, весящего у взрослых 12 кг и составляющего почти 18 % общего веса человека. Скелет является не только опорой для тела и обеспечивает передвижение, но и активно участвует в обмене веществ, поставляя организму недостающее количество кальция. При необходимости организм может мобилизовать из скелета в 3 раза больше ионов этого металла, чем его содержится во внеклеточной жидкости. Костная ткань, как сейчас установлено, находится в постоянном обновлении. Потребность человеческого организма в кальции велика: у взрослых 8 мг на 1 кг массы, у беременных и кормящих женщин – 24 мг, а у грудных детей – даже 50 мг. И если в организм взрослого человека кальций попадает с разнообразной пищей, то у младенцев единственным его источником является молоко.

Особенно важное значение для обогащения организма ионами кальция имеет питьевая вода. По содержанию растворенных солей кальция природную воду обычно делят на жесткую, когда их много, и мягкую – с пониженной их концентрацией. Жесткая вода – враг паровых котлов, водопроводных труб и чайников, плохо пригодна для использования в промышленности и быту, так как способна интенсивно отлагать накипь и почти не дает

пены при стирке. То ли дело вода мягкая, как хорошо в ней стирать и мыть волосы! Однако жесткая вода гораздо полезнее для нас, потому что богаче кальцием. Медики установили статистическую закономерность: чем мягче питьевая вода, тем чаще встречаются сердечно-сосудистые заболевания. В кальции нуждаются все без исключения морские организмы.

Обмен кальция не происходит, разумеется, сам по себе, он регулируется определенными биологически активными веществами. Особенно важен здесь витамин D, называемый иначе кальциферолом. Именно его дефицит приводит к замедлению поступления кальция в костную ткань, от чего возникает всем известная детская болезнь – рахит. Определенный уровень ионов кальция поддерживается особыми гормонами, выделяемыми щитовидной и околощитовидными железами. Щитовидная железа вырабатывает среди прочих гормонов тиреокальцитонин. Он обладает способностью понижать уровень кальция в крови, что, в свою очередь, вызывает деятельность околощитовидных желез. Они выделяют свой, так называемый паратиреоидный гормон, или иначе паратгормон, который, наоборот, способствует увеличению выхода кальция из костей (Терлецкий Е.Д., 1986).

4.2.4. Магний

Миллионные доли процента магния в планктоне, входящие в состав хлорофиллового комплекса, в конце концов регулируют главную часть кислородной функции живого вещества – создание свободного кислорода планеты, состав ее атмосферы.

В.И. Вернадский, 1983

4.2.4.1. Химия и история открытия магния

Магний – химический элемент II группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 12 и атомной массой 24,305; легкий серебристо-белый щелочноземельный металл, тускнеющий на воздухе вследствие окисления. В природе встречаются три стабильных изотопа магния: ^{24}Mg , ^{25}Mg и ^{26}Mg , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 78,60, 10,11 и 11,29 %. Кроме того, искусственно получены радиоактивные изотопы: ^{23}Mg , ^{27}Mg и ^{28}Mg . Изотоп ^{28}Mg с периодом полураспада 21,2 ч используют как индикатор.

Электронная структура атома магния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; атомный радиус 160, ковалентный – 136, ионный: Mg^{2+} – 78 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,31, по Оллреду 1,23; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 3,31, по Фрезе-Фишеру 4,15 (Эмсли Дж., 1993).

Магний не относится к металлам древности, но его природные соединения применяли издавна. Достаточно сказать, что этот элемент входит в состав почти 200 минералов, среди которых всем известные асбест, доломит, тальк, нефрит. Поделки из нефрита ценились высоко, особенно в средние века, когда свято верили в магическую и целебную силу камней. Вот, например, один из рецептов XII в.: «Если кто-нибудь носит на пальце перстень с нефритом, это предохраняет от удара молнии. Если повесят его как талисман на шею, это предохранит от заболевания желудка». Осмысленное

применение солей магния в медицине следует, по-видимому, отнести к XVII в. С этим связывают историю, которая приключилась засушливым летом 1618 г. с английским пастухом Генри Уикером. Он пас стадо в окрестностях города Эпсома и в поисках хоть какой-нибудь лужи, из которой можно было бы напоить жаждущую скотину, набрел на яму с водой. К его разочарованию, коровы воду пить не стали, т. к. она оказалась очень горькой. Зато незадачливый пастух стал первооткрывателем нового минерального источника, прославившегося затем на весь мир именно своей горькой солью, известной сегодня под названием английская соль.

В 1695 г. доктор Неми Грю, прослышав о целебных свойствах эпсомского источника, выпарил пробу воды из него и получил соль, обладавшую горьким вкусом и слабительным действием. Далее было обнаружено, что, взаимодействуя с содой и поташом, эта соль образует белый рыхлый порошок. Точно такой же белый остаток получается и при прокаливании минерала, который издавна находили в гористых окрестностях греческого города Магнезии. Так белый порошок получил латинское название «магнезия альба» – белая магнезия. Это карбонат магния. В противоположность ему окись магния, например, раньше называлась жженая магнезия, или «магнезия уста». А собственно соль эпсомского источника представляет собой гидрат сульфата магния. С тех далеких времен она так и называется – горькая, или английская соль. В 1755 г. Джозеф Блэнк установил разницу между известью и белой магнезией (Терлецкий Е.Д., 1986). В 1808 г. Хэмфри Дэви при электролизе слегка увлажненной белой магнезии с окисью ртути получил амальгаму нового металла, который вскоре был из нее выделен и назван магнием. Правда, магний, полученный Х. Дэви, был загрязнен примесями; первый действительно чистый магний получен французским химиком А. Бюсси в 1829 г. (Венецкий С.И., Розенцвейг Я.Д., 1977). Название элемента происходит от слова «магнезия».

В химическом отношении магний – весьма активный металл. Нагревание до 300-350°C не приводит к значительному окислению компактного магния, т. к. поверхность его защищена окисной пленкой, но при 600-650°C он воспламеняется и ярко горит, давая окись магния и отчасти нитрид Mg_3N_2 . Последний получается и при нагревании магния до температуры порядка 500°C в атмосфере азота. С холодной водой, не насыщенной воздухом, магний почти не реагирует, а из кипящей медленно вытесняет водород; реакция с водяным паром начинается при 400°C. Расплавленный магний во влажной атмосфере, выделяя из H_2O водород, поглощает его; при застывании металла водород почти полностью удаляется. В атмосфере водорода магний при 400-500°C образует MgH_2 . Магний вытесняет большинство металлов из водных растворов их солей; стандартный электродный потенциал Mg при 25°C – 2,38 В. С разбавленными минеральными кислотами магний взаимодействует на холоду, но в плавиковой кислоте не растворяется вследствие образования защитной пленки из нерастворимого фторида MgF_2 . В концентрированной H_2SO_4 и смеси ее с HNO_3 магний практически нерастворим. С водными растворами щелочей на холоду он не взаимодействует, но растворяется в растворах гидрокарбонатов щелочных металлов и солей аммония. Едкие щелочи осаждают из растворов солей магния гидроокись $Mg(OH)_2$, растворимость

которой в воде ничтожна. Большинство солей этого элемента хорошо растворимы в воде, например, сульфат магния; мало растворимы MgF_2 , $MgCO_3$, $Mg(PO_4)_2$ и некоторые двойные соли.

При нагревании магний реагирует с галогенами, давая галогениды; с влажным хлором уже на холоду образуется $MgCl_2$. При нагревании магния до $500-600^\circ C$ с серой или с SO_2 и H_2S может быть получен сульфид MgS , с углеводородами – карбиды MgC_2 и Mg_2C_3 . Известны также силициды Mg_2Si , Mg_3Si_2 , фосфид Mg_3P_2 и другие бинарные соединения. Магний – сильный восстановитель; при нагревании вытесняет другие металлы (Be, Al, щелочные) и неметаллы (B, Si, C) из их окислов и галогенидов. Он образует многочисленные металлоорганические соединения, определяющие его большую роль в органическом синтезе. Магний сплавляется с большинством металлов и является основой многих технически важных легких сплавов (Плющев В.Е., 1974).

4.2.4.2. Распространение магния в природе

Кларк магния в земной коре равен 2,0, почвы – 0,6, морской воды – 0,14, растений – 0,07, животных – 0,03 % (Виноградов А.П., 1957). Геохимия магния отличается парадоксальными чертами. С одной стороны, – это элемент глубин, накапливающийся в мантии и базальтовом слое (рис. 59; Перельман А.И., 1972). Характерна связь магния с железом и его семейством. С другой стороны, этот элемент накапливается в самых низкотемпературных и дисперсных системах – океане и соляных озерах. И здесь миграция магния резко отличается от Fe, Ca, Sr, Ba, она аналогична миграции наиболее подвижных элементов – Na, Cl, K, Br, I. Эту двойственность подчеркивал А.Е. Ферсман (1959). Она связана с размерами иона Mg^{2+} , который намного меньше, чем ионы Ca, Sr, Ba, K, Na. По размерам Mg^{2+} идентичен Ni^{2+} , близок Fe^{2+} и Co^{2+} . Это определяет изоморфизм Mg^{2+} с Fe^{2+} и Ni^{2+} в гипогенных силикатах. Поэтому в ультраосновных и основных породах магний тесно связан с железом (Fe^{2+}), он входит в состав оливина и пироксенов. В кислых породах магний входит в состав слюд, отчасти амфиболов. Магний не очень характерен для гидротермальных систем, хотя известны гидротермальные доломитизация, серпентинизация, оталькование.

Кларки концентрации магния (%) подтверждают его энергичную миграцию и дифференциацию:

Каменные метеориты	7
Изверженные породы земной коры и верхней мантии:	
ультраосновные	13
основные	2,4
средние	1,1
кислые	0,3
Биосфера и ее производные:	
глины и сланцы	0,7
доломиты	5
гидросфера	0,07
глубинные рассолы	2
живое вещество	0,02
грунтовые и речные воды в гумидных ландшафтах	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-4}$
грунтовые и речные воды в аридных ландшафтах	~0,1
соляные озера	<2

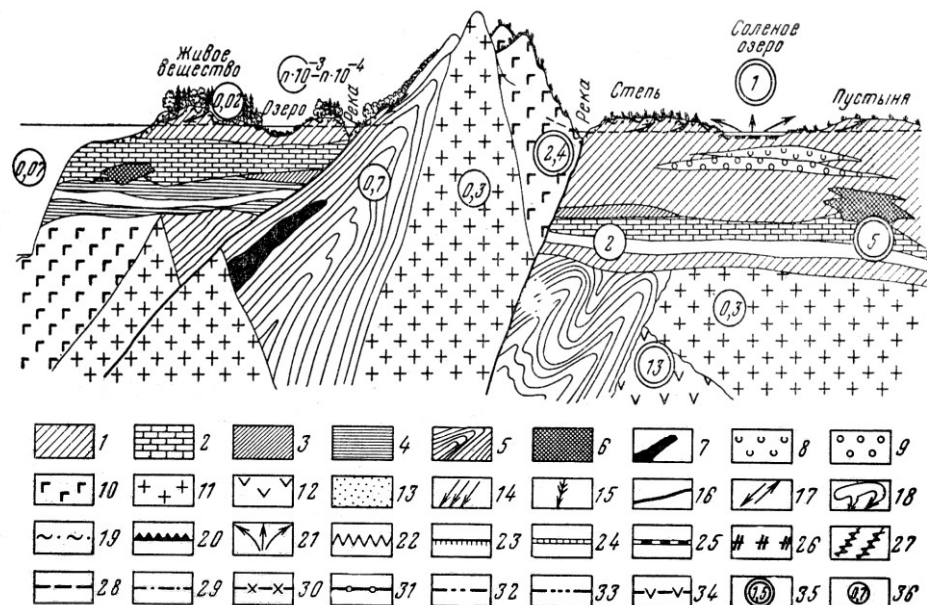


Рис. 59. Геохимия магния в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислое выщелачивание; 15 – сернокислое выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. *Геохимические барьеры*: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. *Кларки концентрации*: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

Гипергенная миграция магния во многом связана с хорошей растворимостью его сульфатов и хлоридов. Для его круговорота важно карбонатное равновесие:



Однако из вод, как правило, осаждаются не MgCO_3 (магнезит), а основные или двойные карбонаты, среди которых наиболее распространен доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (40 % всех осадочных карбонатных пород). Малые размеры иона магния позволяют ему входить в решетку глинистых минералов. Этим он резко отличается от других щелочноземельных и щелочных металлов и близок к алюминию.

В гумидных ландшафтах магний проявляет достаточно большую подвижность. На путях его миграции возникают три основных геохимических барьера: 1) биогеохимический (поглощение живым веществом); 2) силикатный (образование вторичных силикатов) и 3) сорбционный (поглощение коллоидами глин и гумуса). Однако эти барьеры не в состоянии задержать весь магний, и он частично выносится со стоком. Интенсивность выноса магния меньше, чем у кальция, для которого не действует силикатный барьер и слабее проявлен сорбционный. Поэтому в грунтовых и речных водах магний

занимает второе место после кальция, его коэффициент концентрации в глинах K_k вдвое ниже – менее 5. По миграции в аридных ландшафтах магний действительно сходен с кальцием, хотя в некоторых из них и значительно отличается. Местами он ближе даже к натрию, частично – и к алюминию. В таких случаях резко проявляется способность магния входить в решетку глинистых минералов и легкая растворимость сульфатов. В результате грунтовые воды обогащаются $MgCl_2$ и $MgSO_4$, которые осаждаются при испарении вод. Эти процессы наблюдаются преимущественно в пустынях. При испарении осолоняющихся лагун выпадение солей магния происходит на поздних стадиях их развития после осаждения поваренной соли. При этом сначала осаждаются сульфаты магния, а позднее и хлориды. Поэтому магниезиальные соли обнаруживаются в верхних частях соляных куполов в ассоциации с калийными солями. В целом аридные ландшафты богаче магнием, чем гумидные. В первых из них его больше в почвах, водах, континентальных отложениях, растениях. На путях водной миграции магния здесь возникает больше геохимических барьеров: 1) испарительный; 2) карбонатный (доломитизация); 3) силикатный (образование палыгорскита и других минералов); 4) сорбционный (Перельман А.И., 1989).

В океане концентрация магния равна в среднем $1,3 \cdot 10^{-1} \%$. Его талассофильность (0,07) значительно выше, чем у кальция, стронция, бария, других щелочных и тяжелых металлов (кроме натрия – 0,42). Воды океана не насыщены $MgCO_3$ и $Mg(OH)_2$, из океанической воды не происходит химического осаждения солей магния. Основным поставщиком этого элемента для океана – выветривание на материках, которое, по расчетам В.М. Гольдшмидта (1922), за время геологической истории поставило 12,6 г магния на каждый килограмм океанической воды. Однако в 1 кг современной воды содержится всего лишь 1,3 г этого элемента, т. е. почти в 10 раз меньше. Это объясняется отложением доломитов и других осадочных пород, сорбцией его коллоидами, многократным участием одного и того же атома магния в большом круговороте веществ, т. е. гранитизацией, палингенезом и другими процессами. Как предполагает А.И. Перельман (1989), за геологическую историю миграция магния изменилась. Предполагают, что основная масса этого элемента поступила в океан в ранние геологические эпохи, т. е. в архее и протерозое на материках были шире распространены богатые магнием базальты. Для докембрия характерно осаждение доломитов в морях, это доломитовые эпохи. В докембрийских известняках Русской платформы в среднем содержится 12,6 % магния, а в современных – 1 %. За геологическую историю понизилось содержание магния и в глинистых породах. Образование доломитов в открытых морях прекратилось в конце палеозоя, в мезозое оно сильно уменьшилось и в лагунах. В современную эпоху доломит осаждается лишь в некоторых озерах.

Технофильность магния значительно ниже, чем у кальция и натрия. До начала XX столетия использовались только такие соединения магния как доломит и магнезит. И лишь в последнее время в промышленности стали применять сплавы, содержащие металлический магний. Однако говорить о каком-либо значительном влиянии техногенеза на биогеохимические циклы магния не приходится. Только в обедненных магнием ландшафтах наблюда-

ется некоторое его накопление за счет внесения магниевых удобрений, известкования с применением доломита (Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

В целом для биогеохимического цикла магния характерна незамкнутость глобального годового круговорота. В результате наблюдается интенсивная аккумуляция его в осадках Мирового океана.

В почве магний представлен различными минералами, обменными катионами почвенного обменного комплекса и ионами почвенного раствора. Кроме того, небольшое количество магния связано с органической фракцией почвы (Барбер С.А., 1988). Основная часть почвенного магния – 90–95 % – содержится в различных минералах. К наиболее распространенным магниесодержащим минералам относятся оливин, тальк, биотит, авгит, роговая обманка, доломит, магнезит, брусит, монтмориллонит, нонтронит, вермикулит, хлорит, иллит, вермикулит, сульфат и серпентин (Аринушкина Е.В., 1970; Барбер С.А., 1988). Из-за выветривания наиболее растворимых из этих минералов – магнезита, доломита, сульфата и брусита – их содержание в почве гораздо ниже, чем в литосфере. Сульфат магния обладает такой высокой растворимостью, что почти не встречается в почве. В выветренных почвах высвобождение магния из оставшихся минералов за вегетационный период обычно не покрывает потребности растений в этом элементе.

Судя по многочисленным химическим анализам, проведенным Е.В. Аринушкиной (1970), и данным, приводимым Д.С. Орловым (1985), в поверхностном горизонте почв содержится от 0,5 до 2,3 % магния. Более богаты магнием тяжелые по механическому составу почвы, а бедны пески. Недостаток его проявляется, главным образом, на торфянистых, песчаных и кислых почвах. Согласно сводке В.Д. Панникова и В.Г. Минеева (1987), среднее валовое содержание магния в подзолистых почвах составляет 0,5 %; в лесостепных – 0,7; в черноземах – 0,9; в сероземах – 1,45 %. По данным А.И. Симакина (1988), кубанские черноземы содержат 0,8-1,1 % валового магния. В пределах каждого типа почвы колебания в содержании магния бывают значительными и связаны они с минералогическим составом материнской породы. Суглинки и глины, где преобладающим минералом является каолинит, бедны магнием, а где преобладает монтмориллонит – богаче им (Магницкий К.П., 1967).

Важной в агрономическом отношении специфической особенностью магния является подверженность его миграции в нижние горизонты почвенного профиля. Этот процесс в природе, как правило, значительно преобладает над биологической его аккумуляцией в верхнем горизонте (Прокошев В.В., Неугодова О.В., Смирнов Ю.А. и др., 1987). По выносу из верхних горизонтов почвы магний обычно стоит на первом месте среди всех элементов, уступая лишь в некоторых случаях железу (Магницкий К.П., 1967). Почвы зон с непромываемым водным режимом характеризуются большим абсолютным и относительным количеством двухвалентных катионов и меньшей их подвижностью по профилю почвы.

Содержание магния в почве зависит также от ее гранулометрического состава. Мелкие почвенные частицы содержат больше магния, чем крупные: в иле – 51-70 % суммарного количества магния, в пыли – 22-42 % и в песке – 0,1-11 %. Сильное выветривание, эрозия почвы и вынос глинистого материала

могут снижать содержание магния в верхних горизонтах почвы. Этот элемент может высвободиться с равным успехом как из пылеватых, так и из илистых фракций; даже магний из межслоевых пространств и решетчатых структур минералов частично доступен растениям (Томпсон Л.М., Трой Ф.Р., 1982).

Валовое содержание магния в почве является лишь одним из показателей, характеризующих ее потенциальное плодородие (Мазаева М.М., 1948; 1957; 1967). Основным источником питания растений этим элементом Н.С. Авдонин (1982) считает водорастворимую и обменную формы. В целом содержание обменного магния в большинстве почв составляет 20–60 % его валовых запасов.

Сумма кальция и магния от всей емкости поглощения ориентировочно составляет на торфяно-подзолистых почвах 57 %, дерново-подзолистых – 53, лесостепных – 80, обыкновенных черноземах – 85: мощных черноземах – 90, каштановых – 92 и в сероземах – 93 %. Из общего количества двухвалентных катионов (Ca+Mg) в почвенном поглощающем комплексе в среднем $\frac{1}{5}$ приходится на магний (Панников В.Д., Минеев В.Г., 1987). Избыток этого элемента создается в том случае, если на обменный Mg^{2+} приходится более 40-60 % емкости катионного обмена; недостаток Mg^{2+} становится очевидным, когда в почве содержится менее 3–8 % обменного магния (Томпсон Л.М., Трой Ф.Р., 1982).

Почвы существенно различаются по содержанию обменного магния. Богаты им черноземы; несколько меньше его содержится в сероземах и подзолистых суглинистых почвах; бедны обменным магнием песчаные и супесчаные почвы. Как показали исследования К.П. Магницкого (1954; 1967), в пределах каждой группы этих почв отмечаются большие колебания по этому показателю. Содержание обменного магния в песчаных и супесчаных почвах обычно составляет 6-36 мг/кг, что соответствует 30-180 кг/га. По данным А.И. Симакина (1988), содержание обменного магния в черноземах Краснодарского края колеблется в пределах 80-120 мг/кг, а в пахотном слое лугово-черноземных почв Кубани, занятых под культурой риса – 90,4-95,8 мг/кг (Алешин Е.П., Щукин М.М., Шеуджен А.Х., 1986).

Содержание водорастворимого магния подвержено значительным изменениям в зависимости от времени взятия почвенных проб и режима увлажнения почвы. Количество ионов магния в почвенном растворе в зонах достаточного увлажнения значительно меньше, чем обменно-поглощенного магния. В то же время в условиях сухого климата, на засоленных почвах и при подъеме грунтовых вод к поверхности концентрация этого элемента в почвенном растворе может быть значительной. В таких случаях магниевые соли могут отлагаться в твердом состоянии в виде серых налетов на почвенных частицах. При наличии у почв промывного режима концентрация ионов магния в них колеблется от 0,5 до 2 ммоль/л, а в почвах непромывного режима – от 2 до 8 ммоль/л.

Извлечение доступного магния почвы проводится разными вытяжками: 0,025 н. $CaCl_2$, 0,5 н. $NaCl$, Na-ацетатной, лактатно-уксуснокислой и сложной кислотной. Преимущественное распространение получила 0,25 н. $CaCl_2$ -вытяжка, т. к. в этом случае переходит в раствор ничтожное количество других ионов, мешающих определению магния. $CaCl_2$ извле-

кает из песчаных почв около 90 % обменного магния, на суглинистых – около 80 %, на глинистых почвах около 70 %; 0,5 н. NaCl-вытяжка дает на песчаных почвах близкие результаты, на суглинистых и глинистых – на 5-10 % завышенные по сравнению с 0,025 н. CaCl₂. Кислотная вытяжка извлекает весь обменный магний почвы и весь магний доломитов, магнетитов; лучшей оказалась 0,05 н. HCl-вытяжка. Кислотная вытяжка в меньшей мере отражает связь между обеспеченностью песчаных почв магнием и появлением признаков недостаточности магния у картофеля, чем CaCl₂. Менее пригодны лактатно-уксуснокислая и Na-ацетатная вытяжки (Алов А.С., 1960). В Российской Федерации для определения обменного магния в почве в качестве ГОСТа принято извлекать магний 1 н. KCl. За рубежом широко применяют сложный кислотный растворитель: 0,2 н. NH₄Cl + 0,2 н. CH₃COOH + 0,15 н. NH₄F + 0,12 н. HCl. С его помощью в почве одновременно определяют P, K, Mg, Ca, Na, Mn, Zn. При сопоставлении этого метода со стандартным для каждого элемента установлены устойчивые тесные связи на всех изучаемых почвах. Ряд авторов предлагает использовать для характеристики питательного режима определение содержания магния в почве путем только водной вытяжки или потенциалометрически с помощью ионоселективного электрода.

По степени обеспеченности усвояемым растениями магнием почвы Российской Федерации разделяются на четыре группы: низкообеспеченные, содержащие менее 10 мг/кг; слабообеспеченные – 11-25; среднеобеспеченные – 25-50; хорошообеспеченные – более 50 мг/кг. Для решения проблемы магниевое питания растений необходимо учитывать все факторы, имеющие отношение к количеству, состоянию и подвижности элемента в почве. А. Kiss (1936) разработал модель этих составляющих (рис. 60). Изменение доли участия каждого из представленных в этой модели факторов сказывается на степени обеспеченности растений магнием.

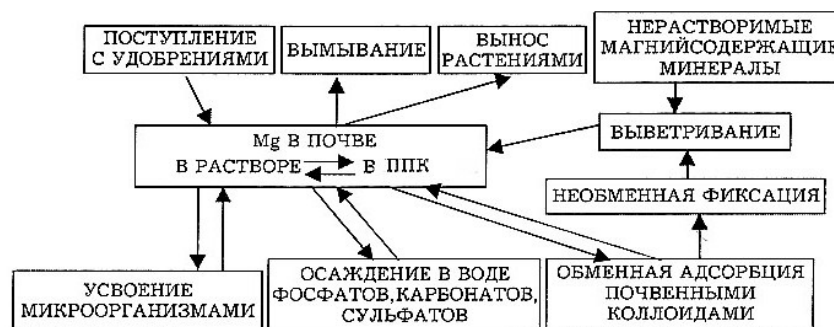


Рис. 60. Схема трансформации магния в почве

Магний в почве удерживается поглощающим комплексом так же, как другие катионы, соответственно своей валентности и гидратации, и может эквивалентно обмениваться с другими основаниями. Он является не только важнейшим элементом питания растений, но и влияет на физические и

биологические свойства почвы. Магний способствует протеканию физико-химических и микробиологических процессов в ней, а также высокой биологической активностью, т. к. этот элемент одновременно оказывает положительное действие и на жизнь почвенной микрофлоры. В почве под воздействием магния существенно активизировалась жизнедеятельность гнилостных бактерий – количество их увеличивалось в 4,7 раза. Магний положительно влиял на заселенность почвы грибами и актиномицетами, увеличивал численность нитрификаторов и целлюлозоразлагающих микроорганизмов. Последнее свидетельствует о повышении интенсивности распада органических остатков, а следовательно, и улучшении питания растений (Альшевский Н.Г., 1986).

В то же время избыточное содержание магния в почвенном поглощающем комплексе ведет к ухудшению водно-физических свойств, структуры почв, снижению биопродуктивности, а в некоторых случаях – к образованию магниевых солонцов. Кроме того, ионы магния обладают слабой способностью специфически адсорбироваться почвами с вытеснением ионов водорода, связанных с поверхностными функциональными группами слабокислой природы (Пинский Д.Л., 1990).

4.2.4.3. Значение магния в жизни растений

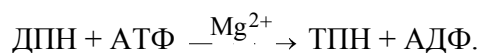
Необходимость магния для жизни растений известна более ста лет. В начале XX в. установлена одна из важнейших функций этого элемента в растительном организме – участие в составе зеленого пигмента хлорофилла (Дружинин Д.В., 1933; Шнейдевинд В., 1933; Мириманян Х.П., 1937). Тем не менее, проблема магниевых удобрений как дополнительного источника данного элемента для растений относительно недавняя. К.К. Гедройц в 1932 г. писал: «Этот обменный катион оставался до сих пор совершенно в тени. Он даже определялся в почвах между прочим. Мы имеем, например, методы, предложенные и пригодные только для определения кальция ввиду, очевидно, предполагаемой не важности знания количества обменного магния». В агрономической литературе долгое время господствовало представление о том, что в большинстве почв, если не во всех, содержание магния вполне достаточное для нормального роста и развития растений. Значительное число работ о его недостатке в почвах и прямом действии магниевых удобрений стало появляться лишь в 30–х гг. XX в. Тем не менее, мнение о достаточности магния в почвах господствовало еще в 40–х гг. Исходя из представления об обеспеченности растений магнием естественными его запасами в почвах, чаще изучалось не прямое, а косвенное действие магниевых удобрений – улучшение фосфорного питания, создание оптимального для растений соотношения между кальцием и магнием.

Несмотря на многочисленные проведенные опыты, к началу 40–х гг. результаты исследований не позволяли с какой-либо степенью достоверности определить почвы, нуждающиеся во внесении магниевых удобрений. В 1936 г. Е.И. Ратнер писал: «Мы к настоящему времени не имеем сколько-нибудь надежных методов, позволяющих отличать почвы, нуждающиеся в магнии, от почв, не нуждающихся в нем. Мало того, и самая сущность действия магниесодержащих удобрений в почвенных условиях

нам недостаточно ясна. Уточнение условий, при которых можно ожидать благоприятное действие магния на урожай, является еще задачей дальнейших исследований». Первые достоверные данные прямого действия магниевых удобрений на продолжительность вегетации растений были получены в 1939 г. М.М. Мазаевой (1940). В ее опытах, проведенных на дерново-подзолистых почвах, растения положительно реагировали на внесение магниевых удобрений. Результаты ее исследований были подтверждены К.П. Магницким (1942; 1949), О.К. Кедровым-Зихманом (1930; 1941), В.И. Шемпелем (1942). Аналогичные данные к этому времени были получены в Англии, Германии и других странах.

Результаты многочисленных опытов, удостоверяющих необходимость применения магниевых удобрений для повышения продуктивности и улучшения качества продукции сельскохозяйственных растений на отдельных почвах, инициировали исследования по физиологической роли магния в жизни растений. Оказалось, что магний жизненно необходим для образования хлорофилла, поскольку каждая его молекула несет ион магния. Причем, это фактически единственный металл, содержащийся в хлорофилле (Томпсон Л.М., Трой Ф.Р., 1982). В хлорофилле сосредоточено около 10 % всего магния, усвояемого растениями (Минеев В.Г., 1990). Кроме того, он является составной частью основного фосфорсодержащего запасного органического соединения – фитина. Обнаружен магний в пектиновых веществах, а также в клеточном соке в минеральной форме (Кузьмин А.Н., 1974). Наконец, этот элемент входит в состав и не зеленых растений (Мириманян Х.Г., 1937). Магний необходим для развития грибов, а также для животных и человека. Так, по данным М.Л. Бзиава (1973), в 100 мл крови человека содержится 4,5 мг, а в кровяных тельцах 6,6 мг магния. Причем, изменение содержания магния в тканях вызывает трансформацию происходящих в них процессов, и исключение его губительно отражается на развитии организма. При недостатке магния в питательной среде у плесневых грибов тормозятся процессы спорообразования (Рубин Б.А., 1979).

Как основной атом молекулы хлорофилла, магний играет решающую роль в фотосинтезе и не может быть заменен никаким другим элементом. Он необходим для синтеза каротиноидов и протопорфирина IX – непосредственного предшественника хлорофиллов (Шкляев Ю.Н., 1981). Это подтверждает взаимосвязь в образовании пластидных пигментов (Магницкий К.П., 1967). Происходящее под воздействием магния возрастание обеспеченности фотосинтетического аппарата каротиноидами, в свою очередь, является благоприятным фактором для стабилизации хлорофилла в темноте. Ю.Н. Шкляев (1981) стабилизирующее действие магния на темноустойчивость хлорофиллов связывает прежде всего с его положительным влиянием на структуру белково-липидного носителя. Кроме того, этот элемент принимает участие в реакции фотохимического разложения воды при фотосинтезе с выделением кислорода и переводом водорода к акцептору (ТПН – трифосфопиридиннуклеотиду), который образуется при участии АТФ (аденозинтрифосфорной кислоты). Магний катализирует образование АТФ, способствуя сохранению энергии, и активизирует киназу дифосфопиридиннуклеотида (ДПН), участвуя таким образом в образовании акцептора водорода (ТПН):



Помимо всего этого, магний регулирует перенос поглощенной энергии между фотосистемами II и I. Наряду с другими катионами и анионами, этот элемент участвует в создании необходимого равновесия в плазме, обеспечивающего жизнедеятельность коллоидов клетки (Магницкий К.П., 1967; 1982).

Магний необходим для функционирования энзимов в качестве активатора ферментно-металлических субстратных комплексов, а также встроенных недиализуемых компонентов (Катрич Н.С., 1988). Он участвует в активации около 80 ферментов. По мнению А.С. Алова (1960), действие магния как активатора проявляется в том, что фермент и субстрат связаны с магнием в хелатных комплексах, а это, в свою очередь, усиливает влияние магния на каталитическую активность ферментов в превращениях фосфоорганических соединений углеводов, органических кислот, аминокислот, белков и жиров. Магний является кофактором ферментов, катализирующих перенос фосфорных групп: фосфокиназ, фосфотрансфераз, АТФаз, пирофосфатаз. Он необходим, в частности, для осуществления реакции ДНК-полимеразы, включающей отщепление пирофосфата от трифосфатов и образование фосфодиэфирных связей между соседними нуклеотидами. Функция ионов магния в реакции полимеризации, по мнению Ж.З. Гуральчук и И.Н. Гудкова (1987), заключается в присоединении нуклеозидтрифосфата к ферменту. Помимо участия в переносе фосфора от одного соединения к другому, магний также активизирует ряд ферментов, катализирующих перенос фосфатной группы внутри одной молекулы. К ферментам, активируемым магнием, относится фосфоглюкомутаза. Этот элемент также необходим для многих ферментов гликолиза (фосфоглицеромутаза, энолаза, ленолаза, пируваткарбоксилаза, гексо-, фосфофрукто-, фосфоглицерат- и пируваткиназы). Магний играет важную роль в процессе дыхания, активируя ряд ферментов, участвующих в цикле трикарбоновых кислот, – цитратсинтетазы, дегидрогеназы, пировиноградной, лимонной, кетоглутаровой и янтарной кислот. Все ферменты цикла Кребса, за исключением фумаразы, активируются магнием или содержат его как интегральный компонент структуры. Для двух ферментов пентозофосфатного пути – глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы и транскетолазы – также необходим магний. Он требуется для работы ферментов молочнокислого и спиртового брожения, активирует РНК-полимеразы, участвуя в формировании определенной пространственной структуры нуклеиновых кислот (Полевой В.В., 1989). Связь этого элемента с деятельностью ферментов в значительной степени определяет его роль в обмене веществ в растениях и участие в биохимических процессах. В митохондриях при его недостатке наблюдается уменьшение количества, нарушение формы и, в конечном счете, исчезновение крист.

Магний влияет на окислительно-восстановительные реакции в растениях. Под влиянием этого элемента, в частности, изменяется активность окислительных ферментов в листьях растений. Так, Л.Л. Щетинина и Н.Г. Альшевский (1981) отмечали повышение активности каталазы и полифенолоксидазы, что свидетельствует о преобладании в растениях, выращиваемых на обеспеченных магнием почвах, восстановительных про-

цессов над окислительными. О важной роли магния уже на первых этапах жизни растений свидетельствует присутствие его в репродуктивных органах, прежде всего в зародыше. М.М. Мазаева, О.В. Неугодова и Л.В. Лапшина (1983) считают одной из причин повышения всхожести и энергии прорастания семян, собранных с обеспеченных магнием растений, высокое содержание его в зародыше, благодаря чему, по их мнению, стимулируются процессы деления клеток, новообразование необходимых для этого структур, в частности нуклеиновых кислот.

Некоторые из функций магния близки функциям кальция и калия. Подобно кальцию, магний входит в состав запасного вещества фитина, который используется в энергетическом обмене и как источник фосфорной кислоты. Магний, совместно с кальцием, участвует в построении пектиновых компонентов клеточной стенки. По аналогии с калием, магний является кофактором многочисленных ферментов. В частности, в присутствии магния повышается активность ферментов лимоннокислого цикла. Он оказывает положительное влияние на деятельность киназ, стимулируя образование комплекса фермент-субстрат (Ильин В.Б., 1985).

Магний выполняет структурообразующую роль, входя в состав оргanelл клеток, мембран, клеточных стенок. Он необходимый элемент в процессах трансформации фосфорных соединений, тесно связанных с дыханием и энергетическими преобразованиями, за что его называют спутником фосфора. На связь между магнием и превращением фосфора, по мнению К.П. Магницкого (1964), указывает сходный характер распределения этих элементов в растениях – относительно большее их накопление в жизнедеятельных тканях и семенах.

В связи с участием магния в превращениях фосфорной кислоты сказывается его влияние на плодообразование. После цветения происходит отток магния из вегетативных органов – листьев и стеблей – в семена и клубни, что и вызывает, в свою очередь, разрушение хлорофилла. Значение магния для плодообразования подтверждается и тем фактом, что у цитрусовых бессемянные сорта меньше страдают от недостатка магния в почве, чем сорта с семенными плодами.

Имеются данные, что магний влияет также на синтез белков в растениях. При его недостатке уменьшается содержание белков в растениях. Магний оказывает свое действие также на коллоиды плазмы и на деятельность клеточной протоплазмы (Шкляев Ю.Н., 1981).

Установлена абсолютная необходимость ионов Mg^{2+} для сохранения структурной целостности рибосом. Как свидетельствуют опыты Б.А. Рубина (1979), при уменьшении содержания Mg^{2+} ниже определенной величины рибосома диссоциирует на субчастицы, после чего их структура необратимо разрушается. Без магния не могут образовываться и функционировать митохондрии.

Велика роль магния в углеводном обмене растений. Как свидетельствуют результаты вегетационных и полевых опытов, магний способствует увеличению содержания сахаров, крахмала и водорастворимых углеводов в растениях. Имеются данные о положительном влиянии этого элемента на образование в растениях лимонной и других органических кислот, играющих важную роль в обмене веществ. Магний необходим для образо-

вания жиров как носитель фосфора (Демолон А., 1961). Он также влияет на образование в растениях витаминов А и С. Образую комплексное соединение с аскорбиновой кислотой, магний предотвращает ее окисление.

Магний является элементом, регулирующим поступление питательных веществ в растения (Альшевский Н.Г., 1980; 1990). Он положительно влияет на питание растений фосфором и использование его из удобрений (Альшевский Н.Г., Деробон Ю.Г., Малышев Ю.И., 1984). Магний принимает участие в работе Na/K насоса (Кларксон Д., 1978). О.Н. Кожанова и А.Г. Дмитриева (1988) установили, что этот элемент подавляет поглощение ионов тяжелых металлов и тем самым снижает их токсическое действие на процессы обмена веществ.

Значительное влияние магний оказывает на водный режим растений. Его действие в данном случае проявляется в результате изменения структуры и свойств белков. На первоначальное прямое действие магния позднее накладываются изменения, происходящие при включении его в биохимические процессы. В неблагоприятных по водообеспечению условиях магний увеличивает у растений сосущую силу, водоудерживающую способность, количество связанной воды, а в некоторых случаях – еще и количество наиболее подвижной воды. В благоприятных условиях, наоборот, данный элемент способствует снижению водоудерживающей способности и сосущей силы, увеличивает количество подвижной воды, что может служить фактором усиления многих физиологических процессов (Шкляев Ю.Н., 1981). Снижение подвижности воды обусловлено влиянием магния на асимметрию белков и увеличение их адсорбирующей поверхности. И наоборот, увеличение в тканях растений содержания свободной воды связано с такими конформационными изменениями макромолекул, которые ведут к меньшей их гидратации. По предположению И.Г. Сулейманова (1974), увеличение свободной воды в данном случае идет за счет усиленного образования экзогенной воды в процессе дыхания и синтеза полисахаридов из моносахаридов, белков из аминокислот, липидов из глицерина, органических кислот из фосфорной кислоты. С увеличением в растениях количества наиболее активной воды усиливается отток углеводов из листьев в генеративные органы. Ю.Н. Шкляевым (1981) обнаружено, что в цветках преобладают монозы, что связано с активацией ростовых процессов и формированием генеративных органов. Отток углеводов в аттрагирующие органы, в свою очередь, стимулирует другой физиологический процесс – фотосинтез. Причем, магний активирует поглощение углекислоты преимущественно в полуденные часы, тем самым снижая полуденную депрессию фотосинтеза.

Отмечено положительное влияние магния на размножение клубеньковых бактерий и, следовательно, на связывание азота бобовыми культурами. Поэтому В.В. Прокошев, О.В. Неугодова, Ю.А. Смирнов и др. (1987) считают целесообразным внесение магниевых удобрений под бобовые культуры. По мнению этих ученых, магний оказывает положительное влияние не только на растение-хозяина, но и на *Rhizobium*. Ю.Н. Шкляев (1981) наблюдал в экстрактах из клубеньков растений, подкормленных магнием, увеличение хемилуминесценции, что может свидетельствовать о более эффективной их работе.

Содержание магния, как и других химических элементов, в растениях генетически детерминировано и в то же время зависит от концентрации его доступных форм в питательной среде. Коэффициент биологического поглощения этого элемента колеблется в пределах от 1 до 10 (Ивлеев А.М., 1986). По содержанию в золе растений этот элемент занимает 4-е место после кремния, калия и кальция. У высших растений среднее содержание магния в расчете на сухую массу составляет 0,02-3,10 %, у водорослей – 3,0-3,5 %. Особенно много его в растениях короткого дня – кукурузе, просе, сорго, конопле, а также в картофеле, свекле, табаке и бобовых. Магния всегда больше в молодых растущих частях растения, а также в генеративных органах и запасающих тканях. Он поступает в растение в виде иона Mg^{2+} и в отличие от кальция обладает сравнительно высокой подвижностью. Легкая подвижность Mg^{2+} объясняется тем, что почти 70 % этого катиона в растениях связано с ионами органических и минеральных кислот (Полевой В.В., 1989; Пильщикова Н.В., 1998). Богаты магнием семена, в которых он, главным образом, локализуется в зародыше, и где его уровень в несколько раз превышает содержание в эндосперме и кожуре. Исключением являются корне- и клубнеплоды, а также большая часть бобовых культур, у которых магния больше в листьях (Пейве Я.В., 1961). По данным В.Д. Панникова и В.Г. Минеева (1987), в зерне озимой пшеницы в среднем содержится 0,15 %, горохе – 0,13, гречихе – 0,15, в клубнях картофеля – 0,06 % магния; в соломе соответственно 0,11; 0,27; 0,19; в ботве картофеля – 0,21 %. Содержание магния в зерне риса колеблется в пределах 0,16–0,21 % (Шеуджен А.Х., Алешин Н.Е., 1996). Количество его в вегетативных органах риса изменяется по фазам развития растений. В вегетативной надземной массе растений риса содержалось магния во время кущения 0,62 %, в период цветения – 0,45, в фазе созревания – 0,33; в корнях соответственно – 0,84; 0,83 и 0,64 % сухого вещества.

Растения нуждаются в магнии в течение всей своей жизни, но наиболее чувствительны к его недостатку в начальный период развития и во время плодоношения (Борисов В.М., Новожилов К.В., Янишевский Ф.В. и др., 1980). Они очень сильно реагируют на исключение этого элемента из питательного раствора. Г.К. Самохвалов (1955), проводивший многочисленные вегетационные эксперименты со злаковыми культурами, сравнивает исключение магния по степени отрицательного действия на растения, на все их жизненные отправления – с последствиями исключения калия. В его опытах особенно сильно страдали растения, снабжение которых магнием было прекращено с начала фазы кущения. Корни их имели нормальный белый цвет, но по сравнению с контрольными растениями были короткими, утолщенными и слабо разветвленными. Растения продолжительное время обильно кустились, давая множество слаборазвитых побегов с мелкими листьями, которые быстро желтели и отмирали. Развитие этих растений дальше кущения так и не пошло и они погибли за 18 дней до окончания вегетации контрольных растений. Исключение магния в последующие фазы развития не вызывало столь резких нарушений в жизненных отправлениях растений, однако урожай опытных растений не достигал размеров урожая контрольных как по общей растительной массе,

так и по зерну. То же самое наблюдалось в опытах, где магний исключался из питательного раствора только в отдельные фазы развития.

Обобщив результаты собственных исследований и литературные данные, Ю.Н. Шкляев (1981) действия магния на растительный организм выразил в виде схемы, представленной на рисунке 61.

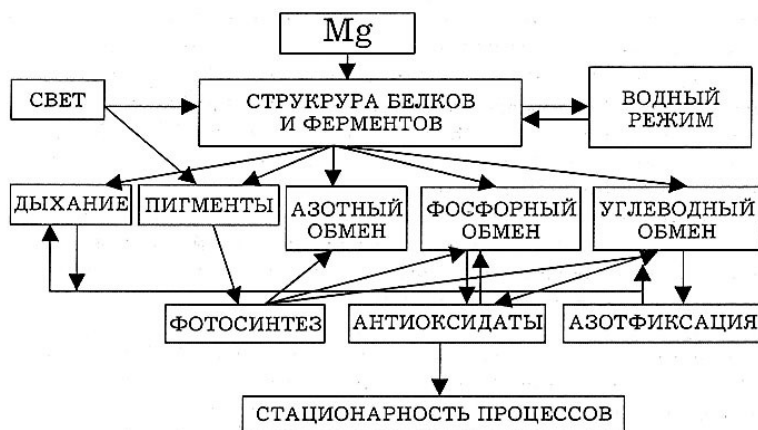


Рис. 61. Влияние магния на процессы, происходящие в растительном организме

Потребность растений в магнии весьма значительна. При содержании в тканях меньше 0,2 % MgO на сухую массу растения испытывают магниевое голодание (Борисов В.М., Новожилов К.В., Янишевский Ф.В. и др., 1980). По мнению А.Н. Кузьмина (1974), количество магния в норме не должно быть меньше 0,2 %, а относительное соотношение $K : (Ca+Mg) - 2,2 : 2,4$.

Магниевое голодание растений впервые было обнаружено и прежде всего проявляется на выщелоченных, а также бедных поглощенными основаниями песчаных и супесчаных почвах. В почвенном покрове нашей страны недостаток магния широко распространен среди легких почв дерново-подзолистой зоны и красноземных субтропических почв. Районы с названными почвами М.Л. Бзиава (1973) рассматривает как зоны эффективного применения магниевых удобрений. М.М. Мазаева (1977) же считает, что в условиях интенсификации сельского хозяйства необходимо применять магниевые удобрения и на более богатых им почвах.

Недостаток магния тормозит, в первую очередь, синтез азотсодержащих соединений, главным образом хлорофилла (Рюбензам Э., Рауэ К., 1969). Обеднение тканей листа магнием ведет к разрушению последнего. Непосредственной причиной этого явления, по мнению М.М. Мазаевой (1961; 1967), является происходящее при этом повышение интенсивности окислительных процессов. При недостатке магния увеличивается активность пероксидазы, усиливаются процессы окисления в растениях, а содержание аскорбиновой кислоты и инвертного сахара снижается. Хорошее же обеспечение растений этим элементом способствует усилению в них восстановительных процессов и приводит к большему накоплению восстановлен-

ных органических соединений – эфирных масел и жиров. При недостатке магния хотя и происходит синтез аминокислот, но их связывание до высокомолекулярных белковых веществ ограничивается. Вследствие ограничения синтеза протеина отношение белкового азота к небелковому сдвигается в пользу последнего (Кундлер П., Ансорге Х., Матцель В. и др., 1975).

Недостаток магния приводит к уменьшению содержания фосфора в растениях, даже если фосфаты в достаточных количествах имеются в питательном субстрате. Его дефицит тормозит образование фосфорорганических соединений и, соответственно, нарушает распределение фосфора в растительном организме (Полевой В.В., 1989). При его недостатке накапливаются моносахариды, т. к. тормозится превращение их в полисахариды; слабо функционирует аппарат синтеза белка, рибосомы диссоциируют на субединицы; нарушается процесс формирования пластид: матрикс хлоропластов просветляется, грани слипаются, ламеллы стромы разрываются, вместо них появляются молекулы везикул.

Признаки магниевой голодании проявляются прежде всего на старых листьях растений (Минеев В.Г., 1990). При недостатке магния растения имеют менее зеленую окраску листьев, чем растения, обеспеченные им. При сильном магниевом голодании зеленая окраска листьев может совершенно исчезнуть. Острый дефицит магния вызывает «мраморовидность» листьев, их скручивание и пожелтение (Смирнов П.М., Муравин Э.А., 1984). В жаркую погоду у растений, страдающих от недостатка этого элемента, появляются признаки увядания (Кундлер П., Ансорге Х., Матцель В. и др., 1975). Как показали наблюдения М.М. Мазаевой (1967), помимо указанных симптомов, недостаток магния у двудольных культур проявляется также в потере эластичности. Эту картину она отчетливо наблюдала у свеклы, махорки, огурца, баклажана, томата и картофеля. Причиной снижения эластичности и увеличения ломкости листьев при обеднении их магнием М.М. Мазаева (1967) считает повышение обводненности тканей, в свою очередь, обусловленную изменением коллоидности протоплазмы клеток.

Магниевое голодание растений усиливается с повышением кислотности почв. Это связано не только с антагонистическим действием водородных ионов, но и с ухудшением других свойств почвы. Отрицательное влияние на питание растений магнием оказывают также физиологически кислые минеральные удобрения, особенно при длительном и систематическом их применении на одном месте. Они подкисляют почву, увеличивая в ней содержание водорода, иона аммония, подвижного алюминия и железа. Кроме того, физиологически кислые удобрения, в частности, сульфат аммония и хлористый аммоний и, совместное их внесение с хлоридом калия способствуют вымыванию магния за пределы корнеобитаемого слоя почвы (Авдонин Н.С., 1982).

Внешняя среда оказывает существенное влияние на поглощение магния растениями из почвы. Одно и то же количество доступного магния в различных почвах не всегда будет равнозначным в смысле физиологической доступности его для растений. Существенное влияние на поглощение магния растениями оказывает состав и реакция почвенного раствора.

Поглощение магния растениями в значительной мере зависит от его содержания в почвенном растворе. По данным С.А. Барбера (1988), из растворов с

низкой концентрацией магний поглощается корневой системой активно, а при увеличении концентрации идет пассивное поступление. Поглощение этого элемента растениями сильно изменяется вследствие антагонизма катионов, присутствующих в почвенном растворе (Рюбензам Э., Рауэ К., 1969).

На бедных магнием почвах высокие концентрации ионов калия, водорода, аммония, натрия и кальция противодействуют поглощению магния растениями. Причем, антагонистическое действие одновалентных катионов проявляется сильнее, чем влияние двухвалентного катиона кальция. Имеющиеся в почвенном растворе или присутствующие в почвенно-поглощающем комплексе ионы магния легко «оттесняются» одновалентными катионами, прежде всего водорода, калия и аммония (Авдонин Н.С., 1982). Поглощение магния растениями зависит от отношения $Ca : Mg$. Наилучшее поглощение этого элемента растениями происходит при отношении $Ca : Mg = 5 : 1$. Как более широкое, так и более узкое отношение неблагоприятно сказывается на поглощении магния растениями. По данным О.К. Кедрова-Зихмана (1957), оптимальным условиям роста и развития растений соответствует более низкий интервал между кальцием и магнием – в среднем от 40 до 80 частей магния на 100 частей кальция.

На кислых почвах поступление в растения магния может быть ослаблено ионами аммония. Так, В.В. Прокошев, О.В. Неугодова, Ю.А. Смирнов и др. (1987) констатируют снижение в 1,5 раза поступления магния в растения при увеличении в 2 раза содержания аммония в питательной среде. Ионы NO_3^- и фосфорной кислоты в почве, напротив, способствуют поглощению магния.

Сложной зависимостью характеризуется взаимодействие содержащегося в почве магния и внесенных микроэлементов. В частности, с увеличением дозы цинка поступление магния в растения снижается, при этом высокие концентрации последнего в почвенном растворе ограничивают поступление цинка в растения и сдерживают усвоение ими бора (Прокошев В.В., Неугодова О.В., Смирнов Ю.А. и др., 1987). Молибден и кобальт стимулируют поглощение магния растениями (Шеуджен А.Х., Алешин Н.Е., 1996). В то же время ионы марганца могут выступать в качестве сдерживающего фактора поступления в растения этого элемента (Борисов В.М., Новожилов К.В., Янишевский Ф.В. и др., 1980). Поглощение растениями магния может быть ограничено при наличии в питательной среде избыточных количеств ионов железа (Савич В.И., Сидоренко О.Д., Ванькова А.А. и др., 1990).

Внесение азотных, фосфорных и калийных удобрений обычно не только не устраняет потребности растений в магнии, но даже усиливает ее, т. к. для них важны определенные соотношения между отдельными элементами (Городний Н.М., 1990).

На поглощение магния растениями значительное влияние оказывает реакция почвенного раствора. Показано, что при $pH=5$ и особенно свыше 6,5 значительная доля этого элемента переходит в труднодоступное состояние. Это объясняется образованием аморфной гидроокиси алюминия и обусловлено составом алюмосиликатов и соотношением $Al : (Al+Si)$ (Прокошев В.В., Неугодова О.В., Смирнов Ю.А. и др., 1987).

Внесение извести уменьшает кислотность почв, ускоряет процесс нитрификации аммония, переводит в неактивное состояние подвижные фор-

мы алюминия. Превращение иона аммония в нитратную форму усиливает поступление магния в растения. Следовательно, известкование улучшает питание растений этим элементом, но полностью не снимает вопрос о внесении магниевых удобрений на почвах с недостаточным количеством его усвояемых форм (Авдонин Н.С., 1982).

Недостаток магния может проявляться и на богатых калием почвах, т. к. под действием последнего соединения магния переходят в водорастворимую форму и вымываются из корнеобитаемого слоя. По данным А.Н. Кузьмина (1974), внесение калия в дозе 135 кг/га не изменяло содержание магния в растениях, а 270 кг/га вызывало резкое сокращение его количества. Возможность проявления со временем недостатка магния на тяжелых почвах дерново-подзолистой зоны доказала М.М. Мазаева (1977). В ее опытах содержание легкоподвижного магния в длительно удобряемых почвах тяжелого механического состава было гораздо ниже, чем в не удобряемых. В 1 кг почвы не удобряемого варианта опыта содержалось 134 мг магния, а удобряемого – 57 мг. Недостаток магния в почве не только лимитирует возможность получения высокого полноценного урожая, он снижает также и эффективность использования растениями других питательных веществ. Так, в опытах М.М. Мазаевой и В.А. Паниткина (1975), проведенных на Люберецком экспериментальном участке НИУИФ, урожай клубней картофеля с внесением НРК увеличивался на 70 %, а применение их совместно с магнием – на 110 %. При появлении признаков острого недостатка магния необходимо вносить чистые магниевые удобрения, прежде всего сульфаты. Сульфат магния можно вносить не только в почву, но и путем опрыскивания листьев (Кундлер П., Ансorge X., Матцель В. и др., 1975). Улучшение под влиянием магния водного режима, увеличение интенсивности фотосинтеза, повышение эффективности дыхания, активизация углеводного, азотного и фосфорного обмена, увеличение содержания антиоксидантов не могут не сказаться на росте надземной массы, формировании корневой системы, на величине урожая и его качестве.

Наиболее точное представление об обеспеченности сельскохозяйственных культур элементами питания дают балансовые расчеты, позволяющие составлять прогнозы о необходимом уровне применения удобрений. Они основаны на определении приходных и расходных статей баланса, характеризующих поступление магния в почву из источников магниевых питания и вынос этого элемента из почв с урожаем и в результате вымывания.

С урожаем сельскохозяйственных культур из почвы выносятся большое количество магния, иногда превышающее фосфор. Потребность растений в элементе зависит от вида сельскохозяйственной культуры и уровня урожая. Так, вынос магния клевером составляет 40-55 кг/га, свеклой – 60-70, картофелем – 40-60, зерновыми культурами – 10-20, злаковыми травами – 10-15 кг/га (Борисов В.М., Новожилов К.В., Янишевский Ф.В. и др., 1980). По мере повышения урожайности будет расти и вынос магния. Его ионы сильно гидратируются, в связи с чем очень слабо поглощаются почвой, поэтому в условиях влажного климата ионы магния, особенно, на легких почвах, в значительной мере вымываются осадками, в результате чего происходит обеднение верхних и накопление его в нижних горизонтах почвы (Кунд-

лер П., Ансорге Х., Матцель В. и др., 1975). Согласно сводки М.М. Мазаевой (1977), просачивающимися осадками ежегодно выносятся из почвы от 12 до 42 кг/га магния. Применение азотно-фосфорно-калийных удобрений усиливает этот процесс. Например, как следует из расчетов М.К. Дараселия (1964), в районе Западной Грузии из красноземной почвы за год выпадающими осадками магния выщелачивалось на не удобренных плантациях более 16 кг/га, а на длительно удобряемых – около 70 кг/га. По данным Ф.И. Левина (1962), в Московской области из дерново-подзолистой пылеватой-суглинистой почвы за год вымывается 12 кг/га магния, если удобрения не вносились, и 90 кг/га – при применении минеральных удобрений и навоза.

Поступление магния в почву происходит главным образом с навозом, 1 т которого содержит от 0,6 до 0,9 кг магния. Некоторое количество магния поступает с осадками, которые увлекают с собой пыль и морские соли. По подсчетам А.Н. Кузьмина (1974), ежегодное поступление этого элемента в почву с осадками не превышает 5 кг/га. С семенами в почву возвращается не более 0,2 кг/га магния. Существенным источником пополнения почвы этим элементом не могут стать и минеральные удобрения, т. к. примеси магния, присутствующие в них, не могут даже покрывать потребности растений в нем. Если сопоставить статьи прихода и расхода магния, то дефицит этого элемента очевиден. По обобщенным данным М.М. Мазаевой (1977), за последние 50 лет его вынос из почвы более чем удвоился и даже при ежегодном внесении до 9 кг/га магния баланс этого элемента в почве отрицателен. Обеднение им почвы, по мнению М.М. Мазаевой (1970), происходит прежде всего за счет легкоподвижных форм, поскольку они в первую очередь поглощаются растениями и выщелачиваются, а пополнение их запасов из труднорастворимых соединений очень незначительно. Как свидетельствуют литературные источники, даже внесение возрастающих доз магниевых удобрений не приводит к эквивалентному уменьшению его дефицита. Как правило, в результате внесения высоких доз магния, порядка 100-150 кг/га, значительно увеличиваются непроизводительные потери, которые заметно возрастают во влажные годы и при орошении. Это наиболее заметно в рисоводстве.

На основании изложенного можно отметить, что поступление магния в растения определяется не только наличием его в почве в подвижном состоянии и их биологическими особенностями, но и ассортиментом и дозой применяемых удобрений. Внесение удобрений, имеющих в своем составе одновалентные катионы калия, натрия и аммония, легко проникающие в растения, в силу антагонистического действия по отношению к магнию будут тормозить его поступление. В том же направлении, но в более слабой степени будет оказывать влияние и кальций. Наоборот, внесение азота в нитратной форме и фосфорных удобрений улучшает поглощение магния растениями. В аналогичном направлении действует оптимизация питания растений микроэлементами и известкование кислых почв.

В качестве непосредственного магниевое удобрения и для приготовления его могут быть использованы силикаты, магнезия (дунит, серпентинит, оливинит), карбонатные руды (доломит, магнезит) и сырые калийные соли, содержащие магний (карналлит, каинит, лангбейнит, полигалит, низерит) (Авдонин Н.С., 1982).

Формы магниевых удобрений разнообразны. По степени растворимости они разделяются на: нерастворимые в воде – тонкоразмолотые природные минералы или породы (дунит, серпентинит, вермикулит, доломит, магнезит, брусит, доломитизированные известняки), которые при взаимодействии с кислой почвой выделяют магний в почвенный раствор; и растворимые в воде – сырые соли и продукты их переработки (эпсомит, кизерит, коннит, карналлит). По составу магниевые удобрения разделяют на простые (магнезит, окись магния, дунит) и сложные, содержащие два или более питательных веществ: азотно-магниевые (аммошениит), фосфорно-магниевые (плавленный фосфат магния), калийно-магниевые (калийно-магниевый концентрат, калимагнезия, полигалит, каинит, карналлит), бормагниевые (борат магния), известково-магниевые (доломит, магнезит, доломитизированные известняки и продукты их переработки), содержащие азот, фосфор и магний (магниаммонийфосфат). Большая часть калийно-магниевых удобрений содержит серу (Магницкий К.П., 1982).

В качестве источника магния для растений может быть использован томасшлак, в котором его содержится 2,4-3,2 %. Также используется плавленный фосфат магния, который получают путем сплавления силикатов магния с апатитом или фосфоритом. Магний в этом удобрении находится в усвояемой для растений форме.

В Германии изучали действие углекислого магния, окиси магния и сульфата магния на почву и отдельные культуры. В этих опытах сульфат магния имел некоторое преимущество перед углекислым магнием только на сахарной и кормовой свекле, окись магния – на картофеле и зерновых (Алов А.С., 1960).

Основное магниевое удобрение – сульфат магния, иногда называемый английской солью. Сульфат магния растворим в воде и его можно вносить в почву и на растение. Опрыскивание листьев этим раствором вызывает наиболее быструю отзывчивость растений. Магний, внесенный в почву, обладает более длительным последствием, но требует и более высоких доз (Томпсон Л.М., Трой Ф.Р., 1982).

По данным В.М. Борисова, К.В. Новожилова, Ф.В. Янишевского и др. (1980), в районах с обильными осадками или при орошении на легкопромывных почвах малорастворимые магниесодержащие удобрения (доломит, дунит) имеют преимущества перед удобрениями, растворимыми в воде. Все растворимые формы магниевых удобрений лучше вносить при весенней предпосевной обработке почвы. Если магниевые удобрения не были внесены перед посевом, а также когда по анализу листьев или внешнему виду обнаружено магниевое голодание, проводят корневую подкормку. В этом случае применяют только растворимые в воде магниевые удобрения и вносят их по возможности ближе к корням растениемпитателями, или с орошаемой водой, или проводят некорневую подкормку (Магницкий К.П., 1982).

При незначительном дефиците магния в почве роль магниевых удобрений может выполнять навоз. При внесении 20 т/га в почву попадает около 30 кг окиси магния. Однако такую дозу навоза, как известно, ежегодно не вносят. В начале 80-х гг. XX столетия, по данным Н.С. Авдониной (1982), на 1 га пашни вносили всего 3-4 т навоза, в которых содержалось всего 4,5-6,0 кг окиси магния, что не обеспечивало потребности растений

в нем. Поэтому в бедные магнием почвы, наряду с навозом, нужно вносить магниевые удобрения. Дозы магния определяются биологическими особенностями культуры и его содержанием в почве. Для зерновых, льна, трав они составляют 20-25 кг/га, для пропашных (картофель, свекла) – 40-50 кг/га. В почвы влажных субтропиков под чай и цитрусовые вносят по 100-150 кг/га магния. Высокие дозы водорастворимых магниевых удобрений вносить не следует, т. к. магний относительно легко вымывается из корнеобитаемого слоя. Это обстоятельство имеет особо важное значение на легких песчаных и супесчаных почвах, а также на затопляемых рисовых почвах (Авдонин Н.С., 1982). Чем кислее почва, тем больше должна быть доза магниевых удобрений. На кислых почвах, если не вносят навоз, растворимые магниевые удобрения надо применять ежегодно под каждую культуру. На почвах с реакцией раствора, близкой к нейтральной, магний вымывается слабо и его вносят только под культуры, требовательные к нему (Магницкий К.П., 1982). Исследования И.А. Шильникова, М.Н. Мельниковой, С.Н. Лебедева и др. (1989) показали, что положительное действие магниевых удобрений на продуктивность растений продолжается в течение 10 лет.

Получены убедительные экспериментальные данные в пользу применения магниевых удобрений в растениеводстве. В Германии, Дании, Польше, Чехии, Финляндии и в ряде других стран в системе удобрения картофеля обязательным является внесение магниевых удобрений, которые повышают урожай, улучшают его качество и сохранность клубней в период хранения. Во многих штатах США магний отнесен к столь же важным элементам, как азот, фосфор и калий. Для исключения дефицита магния к обычному удобрению под картофель добавляют сернокислый магний. При запаздывании с внесением его под основную вспашку фермеров выручает опрыскивание растений бордоской жидкостью с добавлением 2-8 % сернокислого магния.

В нашей стране также накоплено немало данных, свидетельствующих о положительном влиянии магниевых удобрений на урожай и качество картофеля в различных почвенно-климатических условиях. Д.А. Кореньков (1985) считает обязательным применение магниевых удобрений на песчаных и супесчаных почвах и красноземах. На кислых почвах, если не вносят навоз, растворимые магниевые удобрения необходимо применять ежегодно (Альшевский Н.Г., 1990). Под воздействием магниевых удобрений урожайность картофеля возрастает в среднем на 12 ц/га; увеличивается содержание в клубнях крахмала, сухих веществ, белка и витамина С. Г.С. Годзишвили, А.Е. Беридзе и М.С. Жеденова (1963) показали высокую эффективность магниевых удобрений на чайных плантациях Грузии. В их опытах прибавка зеленого чайного листа от внесения магниевых удобрений составила 4-5 %. Авторы делают вывод, что на чайных плантациях, где содержание подвижного магния составляет менее 50 мг/кг почвы, необходимо внесение магниевых удобрений. По данным К.П. Магницкого (1982), магниевые удобрения в среднем за 4 года обуславливали увеличение количества зеленой массы кукурузы на 21-28 ц/га при урожайности на контроле 25,9 ц/га. Н.Г. Альшевский (1986) установил высокую эффективность применения магниевых удоб-

рения на посевах клевера красного. В его опытах магниевые удобрения способствовали более интенсивному накоплению растениями органического вещества, повышали зимостойкость, усиливали рост и ускоряли развитие, увеличивали количество клубеньков на корнях, улучшали качество, повышая содержание сырого протеина, жира, фосфора и магния.

I. Mutinsky и S. Najmer (1986) приводят данные, свидетельствующие о высокой эффективности магниевых удобрений на посевах ячменя. В их опытах прибавка урожая от магниевых удобрений составила 3,3-6,8 % к контролю. I. Mutinsky (1985) установил высокую отзывчивость на магниевые удобрения кормовой и сахарной свеклы. По приводимым им данным, урожайность кормовой свеклы повысилась с 513 до 533,4 ц/га, а сахарной – с 491 до 527 ц/га. При этом сахаристость у последней возросла с 12,0 до 12,6 %. K. Mazur, T. Mazur и M. Mangaj (1984) показали положительную реакцию на магниевые удобрения горчицы сарептской, фасоли и вигны. Высоко отзываются на магниевые удобрения цитрусовые культуры в Израиле и странах Средиземноморья, где магниевая недостаточность широко распространена (Erner Y., Schwartz S., Bar-Akiva A., Kplan Y., 1984). Высокая отзывчивость ржи на магниевые удобрения отмечается многими исследователями. Так, прибавки урожая зерна 2-4 ц/га от внесения магниевых удобрений получены в Новозыбковском филиале ВИУА, на Гомельской опытной станции, в условиях Латвии, в Удмурдии (Прокошев В.В., Неугодова О.В., Смирнов Ю.А. и др., 1987). Положительно реагируют на магний овес, хмель, лен. На льне, удобренном магнием, отмечено улучшение таких показателей, как сортономер (с 10,8 до 11,3), крепость (с 19,8 до 20,7 кг/см), гибкость (с 43,4 до 45,6 мм), добротность пряжи (Щетинина Л.Л., Альшевский Н.Г., 1981). По данным А.И. Козел (1980; 1989), рис хорошо отзывается на магниевые удобрения на лугово-черноземных солонцеватых почвах Украины. В зависимости от способа внесения они увеличивают урожайность риса на 2,5-5,6 ц/га, содержание в зерне крахмала и белка – соответственно на 1,2-5,0 % и 0,15-0,92 %.

Магний – важнейший обязательный компонент смеси удобрений, используемых при выращивании овощных культур в закрытом грунте на естественных или искусственных питательных средах. По данным Н.С. Авдониной (1982), внесение магниевых удобрений на почвах с недостатком этого элемента значительно увеличивает в плодах томатов, тыквы и арбуза содержание сахарозы, что улучшает вкусовые достоинства плодов и повышает их питательную ценность. Магниевые удобрения повышают крахмалистость клубней картофеля. Они улучшают и качество семян: под влиянием магния повышается всхожесть, энергия прорастания семян и даже устойчивость дочерних растений к неблагоприятным факторам среды.

Магниевые удобрения оказывают значительное влияние на структуру урожая: у зерновых культур увеличивается доля зерна в общем урожае, у корнеплодов – доля корней (Магницкий К.П., 1989). I. Fecenko (1986) констатирует увеличение массы 1000 зерен, содержание крахмала, улучшение пивоваренного качества ячменя. В.А. Захарчишина и Т.И. Пилипенко (1967) отмечают положительное действие магния на накопление сухого вещества в ранних фазах развития злаковых культур. Н.Г. Альшевский

(1990) установил его положительное влияние на выживаемость растений, урожай и качество сена люцерны, содержание и вынос ею элементов минерального питания на дерново-подзолистой супесчаной почве Полесья.

Проявление действия минеральных удобрений – мощного фактора повышения урожайности сельскохозяйственных культур – определяется рядом условий. Весьма существенным из них является гармоничность вносимых удобрений и, в частности, обеспечение возделываемых культур при этом всеми питательными элементами, в которых они нуждаются на тех или иных почвах. Известно, что для нормального роста и развития требуется ряд элементов, причем ни один из них не может быть заменен другим. Недостаток какого-либо элемента нарушает нормальное функционирование растительного организма, ограничивает создание им высокого полноценного урожая и снижает возможность эффективного использования других питательных веществ. На Кубани с ее почвенно-климатическим многообразием одним из путей повышения результативности применения минеральных удобрений может быть расширение их ассортимента, причем не только за счет увеличения форм азотно-фосфорно-калийных удобрений, но и за счет выпуска новых видов туков, содержащих в своем составе помимо NPK и другие питательные элементы. Магний является одним из таких элементов.

В странах интенсивного земледелия в последние годы чаще отмечаются факты проявления необеспеченности растений магнием не только на песчаных и супесчаных почвах, но и на почвах более тяжелого механического состава. Например, в Германии 53 % суглинистых почв нуждается в магниевых удобрениях (Мазаева М.М., 1977). На виноградниках Германии в 1970 г. симптомы острого дефицита магния проявлялись повсеместно, и для поддержания здорового состояния виноградных насаждений и обеспечения в дальнейшем хорошего плодообразования при высоком качестве ягод R. Platz (1970) рекомендовал ежегодно вносить по 60-72 кг/га магния.

4.2.4.4. Магний в организме человека и животных

Содержание магния в теле животного составляет приблизительно 0,05 % живой массы. Из этого количества приблизительно 50 % приходится на скелет, 40 % – на клетки мягких тканей и лишь 1 % – на внеклеточные жидкости. Следовательно, магний, как и калий, является одним из самых существенных минеральных компонентов клетки. В крови человека, а также домашних и лабораторных животных содержится от 3 до 5 мг % магния. Доля его в плазме и ферментных элементах крови различна. Для сыворотки крови человека и более крупных сельскохозяйственных животных приводят показатели от 1,5 до 3,8 мг %. У коров нижний предел должен быть, очевидно, выше. От 65 до 85 % магния сыворотки крови представлено ультрафильтрующейся формой. Около 87 % магния находится в крови в форме ионов, остальная часть связана в фосфатах, цитрате или других соединениях, а фракция неультрафильтрующегося магния связана с глобулином и альбумином. Поскольку кальций и магний конкурируют за один и тот же переносчик, то концентрация одного из этих элементов в сыворотке может быть уменьшена путем инъекции другого. В костях магний находится либо в форме ио-

нов, либо MgOH, заключенного в кристаллах апатита. У молодняка может обмениваться большая, у более старых животных – малая часть магния кости. В клетках мягких тканей, где содержание магния колеблется в зависимости от видов животных и режима кормления, он сосредоточен главным образом в ядре. Клеточный магний может в одних случаях хорошо обмениваться, в других – быть связанным более прочно (Хенниг А., 1976).

В организме животных магний находится в основном в костях, зубах. Соотношение внутриклеточного магния к внеклеточному составляет 10:1. Магний участвует в межклеточном метаболизме как специфический активатор ферментов. В митохондриях клеток ионы магния активируют процессы окислительного фосфорилирования, а в обмене нуклеиновых кислот – ряд ферментов, в т. ч. в обмене ДНК и РНК – полимеразы, полинуклеотидазу, рибонуклеазу, стимулируют спонтанное соединение информационной РНК со свободными рибосомами. Магний усиливает образование организмом антител, повышает усвоение углеводов и необходим для нормальной жизнедеятельности рубцовой микрофлоры (Венедиктов А.М., Дуборезова Т.А., Симонов Г.А. и др., 1992).

А. Хенниг (1976) отводит магнию следующие функции:

- входит в состав костей и зубов;
- обеспечивает функциональную способность нервно-мышечного аппарата;
- входит в состав ферментов и действует как их активатор;
- «регулирует» окислительное фосфорилирование;
- участвует в терморегуляции.

Важную роль играют ионы магния, связывая между собой субъединицы рибосом – внутриклеточных частиц, состоящих из рибонуклеиновых кислот, участвующих в синтезе белка. Особое значение, как установили медики в последнее время, имеет магний для состояния сердечно-сосудистой системы. Недостаток его способствует заболеванию инфарктом миокарда – очень распространенным недугом нашего беспокойного времени. Переутомление и раздражение – тоже весьма частые наши спутники – также зависят от содержания магния в организме: в крови уставших людей концентрация его падает ниже нормы. То же самое происходит тогда, когда мы нервничаем и раздражаемся. Не случайно возбудимые люди чаще страдают сердечно-сосудистыми заболеваниями.

Любопытный факт установлен статистикой: жители районов с теплым климатом меньше подвержены спазмам сосудов, чем северяне. Это объясняется вот чем. В условиях юга больше возможностей питаться овощами и фруктами, а ведь именно они содержат необходимые соли магния. Особенно богаты ими абрикосы, персики, цветная капуста, а также помидоры и картофель. Нашим организмом обычно усваивается не больше половины магния, находящегося в пище, поэтому в пищевом рационе должно содержаться не менее 0,5 г магния. Этот металл наряду с кальцием совершенно необходим и для построения нашего скелета (Терлецкий Е.Д., 1986).

Значительная доля магния поступает с растительной пищей, которая содержит большие его количества в порфириновой группе хлорофилла (Москалев Ю.И., 1985). Наилучшие условия для всасывания магния имеются в желудке и двенадцатиперстной кишке, т. к. в кислой среде от 80 до 100 %

магния находится в ультрафильтрующейся форме; в дистальных же отделах кишечника магний преимущественно находится в форме, неспособной к ультрафильтрации. Результаты исследований, проведенных на животных различных видов, показали, что всасывание магния происходит главным образом в средних дистальных отрезках тонкого отдела кишечника, хотя он, по-видимому, всасывается на всем протяжении пищеварительного тракта от желудка до толстой кишки. Всасывание магния – активный процесс. Поскольку в присутствии кальция процесс всасывания магния в тонком кишечнике ослабляется, было высказано предположение о существовании единого механизма всасывания этих ионов (Хенниг А., 1976).

Выводится магний из организма человека с мочой (30 % введенной дозы); с калом – 15-25 %. Магний выводится также с потом. Значительные количества этого элемента, поступающего в желудочно-кишечный тракт, представляют собой эндогенный магний, секретированный слюнными железами, желудком, поджелудочной железой, печенью, тонким и толстым кишечником. Имеет место постоянная рециркуляция магния между кишечником и внутренними средами организма (Калистратова В.С., 1990). Биологический период полувыведения магния из организма человека в целом составляет 180 сут. (Москалев Ю.И., 1985).

4.2.5. Натрий

Ионы натрия легко притягивают к себе молекулы воды, образуя вокруг себя толстую гидратную оболочку, препятствующую проходу через мембрану. Собственно говоря, поэтому и считают, что натрий способен удерживать воду. Вот почему издавна солдат в летних походах, чтобы уменьшить жажду, кормили селедкой. Сегодня по этой причине в горячих цехах рабочих обеспечивают подсоленной водой.

Е.Д. Терлецкий, 1986

4.2.5.1. Химия и история открытия натрия

Натрий – химический элемент I группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 11 и атомной массой 22,9898; серебристо-белый мягкий щелочной металл, легко окисляющийся на воздухе. Природный элемент состоит из одного стабильного изотопа ^{23}Na . Искусственно получены два радиоактивных изотопа: ^{22}Na и ^{24}Na с периодом полураспада соответственно 2,605 г. и 14,97 ч.

Электронная структура атома натрия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; атомный радиус 153,7, ионный: Na^+ – 98, вандерваальсов – 231 пм; электроотрицательность: по Полингу 0,93, по Оллреду 1,01; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,20, по Клементи 2,51, по Фрезе-Фишеру 3,21 (Эмсли Дж., 1993).

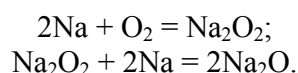
Природные соединения натрия были известны нашим предкам с глубокой древности. Питекантропу хлористый натрий был так же необходим, как и современному человеку. Египтяне в глубокой древности выпаривали ее из морской воды в специальных ваннах. Шумеры в III тысячелетии до н.э. в тех же целях использовали бревна, которые опускали в воду Персидского

залива. Затем эти бревна высушивали на солнце и счищали с них кристаллы соли. В XIV в. по всей Руси славилась беломорская соль, которую получали в соляных варницах выпариванием на огне морских подледных рассолов. Упомянутое в Ветхом Завете вещество «нетер» ни что иное, как углекислый натрий, который образовался в соленых египетских озерах с известковыми берегами. Там же, в Священном Писании, «солью земли» Господь называет своих учеников, истинно верующих: «Вы – соль земли. Если же соль потеряет силу, то чем сделаешь ее соленою? Она ни к чему не годна, как разве выбросить ее вон на попрание людям» (Евангелие от Матфея, 5; 13). Об этом же веществе, но под названием «нитрон» писали Аристотель и Диоскорид. О пользе добавок соли в корм скоту писал знаменитый римский поэт Вергилий. В его поэме «Георгики» есть такие строки:

Хочет ли кто молока, пусть дрок и трилистник почаше
Сам в кормушку несет, а также травы присоленной
Будет милей им вода, и туже натянется вымя,
Соли же вкус в молоке останется еле заметный.

Другой не менее знаменитый римлянин Плиний Старший сказал про соль: «Это вещество так необходимо человеческому роду, что даже духовные удовольствия не могут быть лучше выражены, как словом соль – только имя, данное всем проявлениям острого ума». Название «натрий», происходящее от арабского натрун, греческого *natron*, первоначально относилось к природной соде. В XVIII в. химикам было известно уже очень много различных соединений натрия. Соли натрия широко применялись в медицине, при выделке кож, при крашении тканей. Однако сам элемент был получен лишь в 1807 г. английским химиком Х. Дэви электролизом едкого натра. Д.И. Менделеев так описывает открытие Х. Дэви: «Соединяя с положительным (от меди или угля) полюсом кусок влажного (чтобы достичь гальванопроводности) едкого натра и выдолбив в нем углубление, в которое налита была ртуть, соединенная с отрицательным полюсом (катодом) сильного вольтова столба, Дэви заметил, что в ртути растворяется, при пропускании тока, особый металл, менее летучий, чем ртуть, и способный разлагать воду, вновь образуя едкий натр». Через год после открытия Х. Дэви Жозеф Гей-Люссак и Луи Тенар получили натрий не электролизом, а при помощи реакции едкого натра с железом, нагретым до красного каления. Но и это открытие не изменило положения натрия как элемента «только для химиков», элемента без применений; и так продолжалось почти 17 лет. Но в 1825 г. с помощью натрия был выделен алюминий (из хлористого алюминия), и интерес к натрию сразу возрос. Вскоре, однако, для восстановления алюминия стали применять калий, и производство натрия опять пошло на убыль. Лишь через 32 года А. Сент-Клер Девиль и Р. Бунзен доказали, что в производстве алюминия все-таки лучше пользоваться натрием, а не калием. А. Сент-Клер Девиль разработал первый промышленный способ получения алюминия, для которого натрий был необходим. Пришлось попутно разработать и промышленный способ получения элемента № 11. В Англии, США, Франции этот элемент называют *sodium*, в Италии – *sodio* (Скундин А.М., 1977; Терлецкий Е.Д., 1986).

Во всех известных соединениях натрия одновалентен. Его химическая активность очень высока. При непосредственном взаимодействии с кислородом в зависимости от условий образуются окись Na_2O или перекись Na_2O_2 :



С водой натрий образует гидроокись NaOH и свободный водород с выделением большого количества тепла:



Минеральные кислоты образуют с натрием соответствующие растворимые в воде соли, однако, по отношению к концентрированной серной кислоте натрий сравнительно инертен. Реакция натрия с водородом начинается при температуре 200°C и приводит к получению гидрида NaH . С фтором и хлором натрий взаимодействует непосредственно уже при обычной температуре, с бромом – только при нагревании; с иодом прямого взаимодействия не наблюдается. С серой реагирует бурно, образуя сульфид натрия. Взаимодействие паров натрия с азотом в поле тихого электрического разряда приводит к образованию нитрида Na_3N , а с углеродом при температуре 800°C – получению карбида Na_2C_2 . Натрий растворяется в жидком аммиаке с образованием аммиачных комплексов. При пропускании газообразного аммиака через расплавленный натрий при температуре 300°C образуется натрийамин NaNH_2 . Известно большое число натрийорганических соединений, которые по химическим свойствам весьма сходны с литийорганическими соединениями, но превосходят их по реакционной стойкости (Плющев В.Е., 1974).

4.2.5.2. Распространение натрия в природе

Натрий – типичный литотрофный элемент верхней части земной коры, концентрируется в гранитном слое (рис. 62; Перельман А.И., 1972). Кларк натрия в литосфере равен 2,5 %. В кислых изверженных породах граниты содержат натрия 2,77 %, в основных (базальты) – 1,94, в ультраосновных (породы мантии) – 0,57 %. Соответственно, масса натрия в гранитном слое равна $165 \cdot 10^{15}$ т, в осадочной оболочке – $26,7 \cdot 10^{15}$ т (табл. 18; Добровольский В.В., 1998).

Таблица 18. Распределение масс натрия и хлора в биосфере, $1 \cdot 10^9$ т

Главные резервуары	Натрий	Хлор
Живое вещество:		
Мировой суши	3,0	5,0
Мирового океана	0,09	0,03
Педосфера (органические остатки и гумус)	0,3	0,3
Океан (растворимые ионы)	14740000	26500000
Земная кора:		
Осадочная оболочка	26700000	6500000
Гранитный слой	165500000	1700000

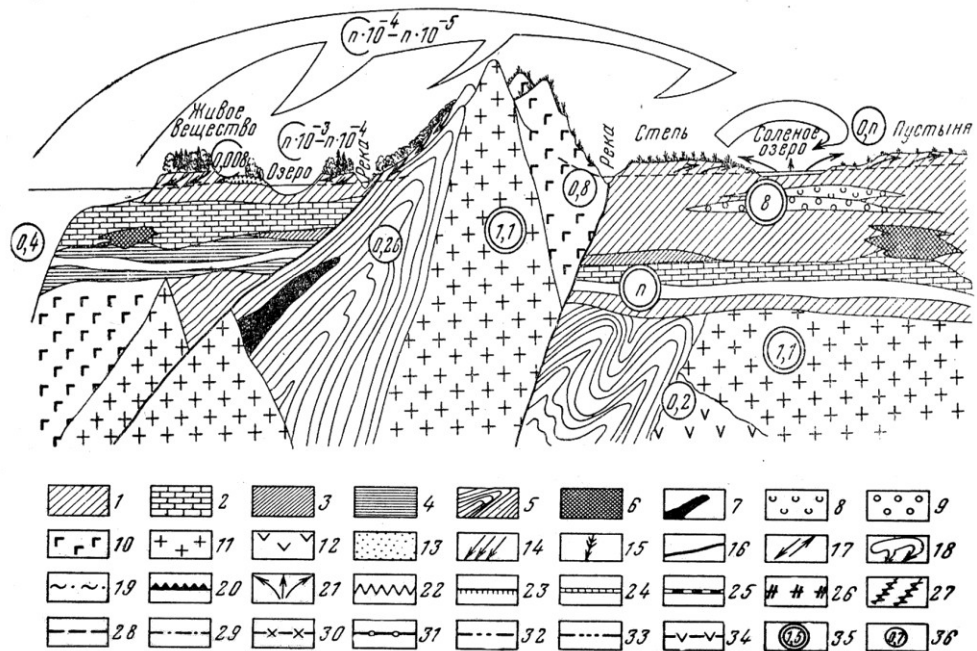


Рис. 62. Геохимия натрия в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислое выщелачивание; 15 – сернокислое выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. Кларки концентрации: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

Благодаря изоморфизму Na^+ и Ca^{2+} , обусловленному близостью их ионных радиусов, в магматических породах образуются натриево-кальциевые полевые шпаты (плаггиоклазы). В зоне гипергенеза этот изоморфизм не характерен. Общее число натрийсодержащих минералов достигает 222, преобладающая часть из них гипогенные: галит (каменная соль) NaCl , чилийская селитра NaNO_3 , тенардит Na_2SO_4 , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, трона $\text{NaH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В биосфере происходит резкая дифференциация натрия: осадочные породы в целом им обеднены (в глинах и сланцах 0,66 %), но в соленосных породах натрий накапливается. По многим особенностям миграции в биосфере натрий напоминает хлор: он одновалентен, с основными анионами природных вод (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) образует легкорастворимые соли, участвует в атмосферной миграции («циклические соли»), накапливается в конечных водоемах стока – Мировом океане, бессточных озерах, зоне замедленного водообмена артезианских бассейнов. Однако значительно более высокий кларк натрия в литосфере и катионная природа обуславливают и существенные отличия его от хлора (Перельман А.И., 1972).

Ион натрия в поверхностных и подземных водах широко распространен в соединении преимущественно с хлором, реже в соединении с суль-

фатным ионом SO_4^{2-} и еще реже с HCO_3^- . Натрий присутствует в подземных водах в результате: 1) выветривания изверженных горных пород; 2) выщелачивания отложений каменной соли и отдельных рассеянных кристаллов соли из засоленных пород; 3) вытеснения его из почвенно-поглощающего комплекса из глинистых отложений другими катионами и, в первую очередь, кальцием (Семихатов А.Н., 1954).

Основной источник подвижного натрия в биосфере – выветривание изверженных пород, а не вулканизм, как у хлора. В отличие от хлора большая часть натрия на материках сосредоточена в горных породах и коэффициент его водной миграции в сотни раз меньше, чем у хлора. Если бы натрий по интенсивности водной миграции был аналогичен хлору, то в водах Мирового океана и аридных районах не хватило бы анионов Cl^- , SO_4^{2-} и CO_3^{2-} для его нейтрализации. Это привело бы к изменению диссоциации воды, увеличению количества OH^- за счет H^+ ; воды стали бы резкощелочными. Для натрия характерна сравнительно слабая роль биологического круговорота в ландшафтах и большое значение водной миграции. В этом отношении он также напоминает хлор. В целом натрий теряется ландшафтами и концентрируется в морях и океанах, а частично и в бессточных областях суши. В океанической воде 1,035 % натрия. Он – характерный талассофил (талассофильность характеризуется величиной отношения кларка концентрации элемента в океане относительно кларка в земной коре). Талассофильность натрия равна 0,42, значительно превосходит в этом отношении магний, кальций, калий и другие катионы (Перельман А.И., 1989).

В цикле массообмена между поверхностью океана и тропосферой участвует около $1,3 \cdot 10^9$ т/год водорастворимых форм натрия, между поверхностью суши и тропосферой – примерно $1,14 \cdot 10^9$ т/год. С воздушными массами морского происхождения на сушу переносится свыше $0,1 \cdot 10^9$ т/год растворимых форм натрия. В то же время с поверхности суши в океан выносятся с ветровой пылью примерно $0,01 \cdot 10^9$ т/год натрия в сорбированном состоянии (Добровольский В.В., 1998).

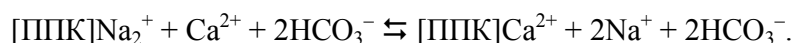
Техногенез внес существенные коррективы в биогеохимические пути миграции натрия. Основное значение имеет добыча поваренной соли, а также соды, мирабилита. Такое явление, как орошение земель в засушливых регионах, в определенной степени также влияет на характер биогеохимических циклов натрия (Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

Валовое содержание в почве натрия обычно около 1-3 %. Кларк его равен 0,63 % (Виноградов А.П., 1957). В почве натрий главным образом присутствует в составе первичных минералов, преимущественно в натрийсодержащих полевых шпатах: содержание натрия в отдельных составляющих крупной фракции может достигать 5-6 %, тогда как в илистой фракции не превышает 0,5-1,0 %. В засоленных почвах сухостепной и аридных зон натрий в значительных количествах может присутствовать в виде хлоридов или входить в поглощающий комплекс почв, в связи с чем содержание этого элемента возрастает до нескольких процентов. При натриевом засолении катион Na^+ вытесняет Ca^{2+} и Mg^{2+} из почвенно-поглощающего комплекса, последний приобретает существенно натриевый состав. По данным А.И. Перельмана (1972), содержание обменного

натрия в таких почвах местами достигает 70-80 % от суммы обменных катионов. Заглядывая в отдаленное будущее, библейские пророки предупреждали об опасности вторичного засоления орошаемых земель: «И скажет последующий род, дети ваши, которые будут после вас: «Сера и соль, пожарище, – вся земля; не засеивается и не произрастает она, и не выходит на ней никакой травы» (Второзаконие, 29; 22-23).

Натрий присутствует в почвах в трех основных формах: необменной, обменной и водорастворимой. В большинстве почв основная масса этого элемента представлена в необменной форме. Натрий входит в значительных количествах в состав почвенного поглощающего комплекса только в солонцах и в засоленных почвах. В составе почвенного раствора натрий обычно преобладает над калием. В почве дефицита этого элемента обычно не наблюдается; присутствие натрия в повышенных количествах в составе подвижных соединений обуславливает наличие у почв неблагоприятных физических и химических свойств (Белицина Г.Д., Васильевская В.Д., Гришина Л.А. и др., 1988). В частности, высокое содержание натрия в поглощающем комплексе почв способствует диспергации почвенных агрегатов и образованию солонцов. Натрий принимает активное участие в засолении почв, в которых он образует соли с анионами HCO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} (Добровольский В.В., 1998). При этом сода (Na_2CO_3) придает почве сильно щелочную реакцию (рН 8,5 и выше), вредную для растений (Петербургский А.В., 1973).

Процесс вхождения натрия в поглощающий комплекс почв и глин был изучен К.К. Гедройцем в 1912 г. и получил наименование *осолонцевания*. Натриевый поглощающий комплекс ($\text{Na} > 30\%$ от суммы поглощенных катионов) характерен для многих солончаковых почв и илов соляных озер, в то время как элювиальные почвы степей и пустынь имеют существенно кальциево-магниевый поглощающий комплекс ($\text{Na} < 30\%$, часто менее 5 %). Периодическая смена засоления рассолением, а также отрыв почвы от грунтовых вод приводят к выщелачиванию из нее легкорастворимых солей, но натрий в поглощающем комплексе часто сохраняется. Эти процессы особенно характерны для террас рек в аридных районах. Незасоленная или слабозасоленная почва, содержащая много обменного натрия в ППК, была названа К.К. Гедройцем (1955) *солонцом*. Вхождение натрия в поглощающий комплекс, в представлении А.И. Перельмана (1972), определяет многие особенности солонцов – высокую гидрофильность коллоидов, их способность пептизироваться, образование соды в результате обменных реакций:



Поэтому в почвенном растворе солонцов имеется сода, реакция их щелочная – рН более 8,5, иногда до 10-11.

4.2.5.3. Значение натрия в жизни растений

Наличие натрия в тканях растений впервые экспериментально установлено в 1847 г. Е.Т. Wolff. Наш соотечественник А.С. Фамицын в своей книге «Обмен веществ и превращение энергии в растениях», вышедшей в 1883 г., представил количественные данные относительно содержания этого элемента в растениях, найденного его предшественниками (Фами-

цын А.С., 1989). Среднее содержание натрия в растениях 0,02 % сухой массы, а обычный диапазон концентраций его колеблется от 0,008 до 2,5 %. Его много в растениях-галофитах, которые растут на засоленных почвах. В растения натрий поступает в виде катиона Na^+ . Для большого числа растений отмечено весьма неравномерное распределение этого элемента по отдельным тканям и органам (Соловьев В.А., 1966). Как правило, избыток поглощенного натрия аккумулируется в корнях, тогда как в побегах, особенно в листьях и генеративных органах, содержание его длительное время сохраняется практически неизменным (Бардышев М.А., 1984). Очевидно, имеется защитный механизм, предотвращающий проникновение избыточных количеств натрия в надземные органы растения.

Первые указания о необходимости натрия растениям встречаются в опубликованной еще в 1898 г. работе Н. Hellrigel и Н. Willfarth «Vegetationsversuche uber den Kalibedarfeiniger Pflanzen». Авторы показали, что натрий усиливает рост и развитие растений и способствует их скороспелости. Позже исследователи обратили внимание на взаимосвязь положительного влияния натрия и обеспеченности растений калием. Реакция на натрий при недостатке калия во многом зависит от биологических особенностей растения и от состава питательной среды (Школьник М.Я., 1974). По потребности в натрии культурные растения делятся на четыре группы: 1) требующие натрия при недостатке калия (люцерна, ячмень, овес, томаты, капуста брюссельская, морковь); 2) испытывающие малую потребность в натрии в этих условиях (кукуруза, клевер красный, латук, лук, картофель); 3) испытывающие небольшую потребность в натрии при достаточном количестве калия (горох, пшеница, крестоцветные); 4) сильно нуждающиеся в натрии при достаточном количестве калия (сельдерей, свекла, турнепс).

Помимо калия определенное влияние на действие натрия оказывает обеспеченность растений кальцием. Как свидетельствует М.Я. Школьник (1974), М. Инлери еще в 1955 г. обнаружил, что дефицит кальция у хлопчатника в песчаной и водной культурах ведет к острому страданию – заболеванию листьев (вилт) и нарушению плодообразования, но эти симптомы можно устранить добавкой в питательный раствор натрия из расчета 10 мг-экв./л. Добавка натрия в питательный раствор с низким содержанием калия восстанавливает плодообразование до нормального уровня, а при низком уровне кальция увеличивает плодообразование на 4-40 %. Химический анализ растений показывает, что натрий при недостатке кальция увеличивает содержание последнего в коробочках хлопчатника почти в 5 раз, общее же содержание при этом калия и кальция в растениях не изменяется. На основании этих исследований автор делает предположение, что действие натрия и кальция связано с положительным влиянием натрия на передвижение кальция из листьев в репродуктивные органы. В 1941 г. голландский ученый J.J. Lehg показал высокую отзывчивость сахарной свеклы на натрий. Позже им же были описаны у той же культуры признаки натриевой недостаточности. Сахарная свекла, произрастающая без натрия, имеет темную густонаселенную листву. Листовые пластинки у нее во время жаркой сухой погоды часто скручиваются, и на них появляются темно-бурые некротические пятна. Как отмечает М.С. Жуков (1964),

специфическими симптомами натриевого голодания растений являются: пятнистость, желтый цвет и белые верхушки листьев.

М. O'Connor (1987) приводит данные о высокой отзывчивости лугопастбищных трав на подкормку натриевыми удобрениями. Причем от недостатка натрия страдают не только сами растения, но и животные, поедающие эту траву. Натриевая недостаточность для овец обнаруживается при содержании элемента в травяном покрове пастбища менее 0,09 %, для крупного рогатого скота – 0,10 % и для молочных коров – 0,12 %. Для устранения натриевого дефицита у растений и животных, употребляющих эту траву, автор рекомендует ежегодно вносить по 75-100 кг/га хлористого натрия. Это позволяет поддержать концентрацию натрия в травянистом покрове на уровне 0,16-0,20 % и получить больше зеленой массы.

Дж.У. Кук (1970) показал отзывчивость на натриевые удобрения пшеницы, турнепса и листовой капусты. В полевых опытах А.С. Алова (1960), проведенных на тяжелом суглинке с высоким содержанием гумуса и кальция и умеренным содержанием калия, столовая свекла дала при внесении в почву NaCl в дозе 2,96 ц/га (на фоне полного минерального удобрения) урожай корней в 20,65 т/га против 14,4 т/га без NaCl, что составляет прибавку в 43 %. Наивысшие урожаи были получены при совместном внесении натрия и калия. Как видно из его же данных, высокую отзывчивость на натрий обнаружила также брюква. Здесь (в почвенной культуре) наибольший урожай корней и ботвы получен при совместном внесении калия и натрия (по 50 %). Морковь (в водной культуре) дала значительные прибавки урожая от натрия на фоне невысоких доз калия и снижала урожай от натрия при высокой обеспеченности калием. Сельдерей (водная культура) удовлетворительно отзывался при высоких дозах калия и очень хорошо – при низком уровне калийного питания. Под влиянием натрия улучшалось качество сельдерея и снижался коэффициент транспирации растений. Значительно повышался урожай ячменя на тяжелом пылеватом суглинке от внесения NaCl в дозах до 3,36 ц/га, даже при высокой обеспеченности почв калием: прибавки урожая зерна здесь составили 2,4-8,1 ц/га при урожае в контроле 17,5-20,7 ц/га. Натрий повышал также урожаи овса, люцерны и картофеля, но только на невысоком калийном фоне. Кукуруза не реагировала на натриевое удобрение вследствие задержки поступления ионов натрия из корней в надземную часть (Алов А.С., 1960).

J.J. Lehg и J.M. Wybenda (1955) наблюдали усиление вегетативного роста льна-долгунца и улучшение качества волокна, достигнутого под влиянием натрия наибольшей длины при 6 % натрия от суммы поглощенных оснований в почве. Дальнейшее изучение вопроса J.M. Wybenda и G. Treggi (1958) показало положительное влияние натрия при этой степени насыщенности на гистологическое строение стебля и технологические качества льна, который отличался большей толщиной клеточных стенок отдельных волокон; избыток натрия в почве (до 18 % от суммы поглощенных оснований) ухудшал гистологическое строение лубяной части стебля. В вегетационных опытах Корнеллского университета США наибольшую отзывчивость на NaCl показал овес, за ним следовали в нисходящем порядке белый клевер Ладино, суданская трава, люцерна и кукуруза.

за не отзывалась ни на натрий, ни на калий (цит. по: Алов А.С., 1960). Была обнаружена более высокая потребность в натрии большинства видов, обладающих C_4 -дикарбоновым путем фотосинтеза (Школьник М.Я., 1974).

Сегодня с большой долей уверенности можно констатировать, что все без исключения растения нуждаются в натрии. Однако, одни растения испытывают потребность в следовых количествах, другие потребляют его в значительных количествах. «Так, большинство растений, произрастающих на солончаках и солонцах, гораздо лучше растут в присутствии легкодоступного натрия, чем без него. Находясь в виде поваренной соли в тканях галофитов, натрий создает высокое осмотическое давление в клеточном соке и тем самым способствует извлечению воды из почвы. Кроме того, у этих растений натрий играет важную роль в поддержании кислотно-щелочного равновесия в клеточном соке. Определенное количество этого элемента необходимо для образования сосудистой и механической систем в растениях (Жуков М.С., 1964). Наряду с улучшением водно-физических свойств растений, натрий оказывает положительное влияние на углеводный метаболизм, повышая содержание моно- и дисахаридов в листьях. Натрий вызывает накопление в листьях растений пластидных пигментов (Достанова Р.Х., 1966).

Существует связь между обеспеченностью растений натрием и их дыханием. При исключении натрия из питательной среды значительно ингибируется дыхание растений. Восстанавливается оно лишь через несколько часов после добавления натрия к питательной среде, а симптомы недостаточности на листьях исчезают лишь на пятый день. В растительных клетках функционирует мембранный Na^+K^+ -АТФ-азы, поддерживающий определенное соотношение ионов натрия и калия в клетке путем их активного транспорта против электрохимического и концентрационного градиентов.

Проведенные Л.Х. Гордоном и А.А. Бичуриной (1973) исследования по изучению влияния натрия на дыхание корней 6-8 дневных проростков пшеницы дали возможность предположить, что стимуляционный эффект от этого элемента обусловлен активацией транспортных систем клеток, в частности, Na^+K^+ -АТФ-азы плазмолеммы, а также непосредственным влиянием ионов натрия на дыхательную цепь. Активация Na^+K^+ -АТФ-азы, по мнению М.Я. Школьника (1974), является одной из причин усиления потребления кислорода под воздействием ионов натрия. Автор, опираясь на литературные данные, высказывает предположение в пользу функционирования в корнях растений электрогенного натриевого насоса, выкачивающего натрий из клеток. Как следует из эксперимента Ю.Я. Мазеля и Н.Н. Житневой (1973), при накоплении в ткани определенного уровня концентрации натрия происходит его выброс из клетки корня. Поскольку выброс происходит из клеток всех зон корня, в т. ч. и меристематических, не имеющих вакуолей, авторы высказали предположение, что этот выброс осуществляется через плазмолемму. «Натриевый парадокс», т. е. выброс натрия из клетки, по их мнению, не идентичен натриевому насосу, т. к. последний работает постоянно, а выброс натрия происходит лишь периодически по достижению пороговой концентрации. Натрий выполняет роль ко-

фактора в процессах фотофосфорилирования, тем самым способствует повышению интенсивности и чистой продуктивности фотосинтеза.

У натриефильных растений этот элемент усиливает отток углеводов из листьев в формирующиеся генеративные органы. М.Я. Школьник (1974) приводит данные о действии натрия на азотный обмен растений. Растения, произрастающие на среде с нитратами, больше нуждаются в натрии. При его недостатке в среде с нитратной формой азота накапливаются нитраты. Натрий оказывает положительное влияние на активность нитратредуктазы. Недостаток этого элемента ограничивает фиксацию азота свободноживущими почвенными микроорганизмами и клубеньковыми бактериями бобовых культур. Натрий может оказать опосредованное положительное воздействие на почву. Например, внесенный в небольшом количестве натрий может вытеснять из почвенного поглощающего комплекса калий и другие необходимые элементы и делать их более доступными для питания растений, тем самым оказывая на растения опосредованное положительное влияние. Однако излишнее количество натрия в почве приводит к образованию вредной для растений соды и ухудшению физических и физико-химических свойств почв.

4.2.5.4. Натрий в организме человека и животных

Натрий входит в состав живых организмов. В теле человека и животных его находят во всех тканях, причем в плазме крови он преобладает над другими ионами. Содержание натрия в организме человека массой 70 кг составляет около 60 г – 0,08 %. Из этого количества 44 % натрия находится во внеклеточной жидкости и 9 % – во внутриклеточной. Остальное количество натрия находится в костной ткани, являющейся местом депонирования иона Na^+ в организме. Около 40 % натрия, содержащегося в костной ткани, участвует в обменных процессах и благодаря этому скелет является либо донором, либо акцептором ионов натрия, что способствует поддержанию постоянства концентрации ионов натрия во внеклеточной жидкости. В организме человека натрий находится в виде его растворимых солей, главным образом, хлорида, фосфата и гидрокарбоната. Натрий распределен по всему организму: в сыворотке крови, спинномозговой жидкости, глазной жидкости, пищеварительных соках, желчи, почках, коже, костной ткани, легких, мозге. Ионы натрия участвуют в поддержании постоянного осмотического гомеостаза. В виде противоионов в соединениях с фосфорной кислотой (фосфатная буферная система $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaHPO}_4$) и органическими кислотами натрий обеспечивает кислотно-основное равновесие организма. Ионы натрия участвуют в регуляции водного обмена, передаче нервных импульсов, влияют на активность ферментов и поддерживают нормальную возбудимость мышечных клеток. При изменении содержания натрия в организме происходят нарушения функций нервной, сердечно-сосудистой и других систем, гладких и скелетных мышц. Хлорид натрия NaCl служит основным источником соляной кислоты для желудочного сока. Восполняя естественную убыль натрия из организма, человек ежедневно должен потреблять с пищей 4-5 г натрия в виде поваренной соли. В организме здорового человека поддерживается равновесие между количеством потребляемого и выделяемого натрия. Около 90 % потребляемого натрия выводится с мочой, а

остальные – с потом и калом. Натрий – необходимая часть кормовых рационов (Книжник А.З., Берлянд А.С, Ершов Ю.А, 2000).

4.2.6. Сера

Сера является одним из самых первых известных человеку химических элементов. Она встречалась во многих местах побережья Средиземного моря и не могла ускользнуть от внимания древних народов – греков и римлян.

А.Е. Ферман, 1959

4.2.6.1. Химия и история открытия серы

Сера – химический элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 16 и атомной массой 32,066. Природная сера состоит из смеси четырех устойчивых изотопов: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , и ^{36}S , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 95,018; 0,750; 4,215 и 0,017 %. Получены три искусственных радиоактивных изотопа: ^{31}S , ^{35}S и ^{37}S с периодом полураспада соответственно 2,4 с, 87,1 сут. и 5,04 мин.

Электронная структура атома серы: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; атомный радиус 104 (S_8), ионный: S^{4+} – 37, S^{6+} – 29, ковалентный – 104, вандерваальсов – 185 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,58, по Оллреду 2,44; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 5,45, по Клементи 5,48, по Фрезе-Фишеру 6,04 (Эмсли Дж., 1993).

Сера известна человеку с глубокой древности. За 2 тыс. лет до н. э. в Древнем Египте она применялась для приготовления косметических средств, красок, белил тканей. Гомер упоминает о сжигании серы для дезинфекции. Плиний Старший, Плиний Младший и Диоскорид (I в. н. э.) описали месторождения серы в Италии и на Сицилии, а также применение этого элемента для лечения кожных заболеваний. В «Естественной истории» Плиний Старший (I в. н. э.) пишет: «Сера применяется для очищения жилищ, т. к. многие держатся мнения, что запах и горение серы могут предохранять от всяких чародейств и прогнать всякую нечистую силу». Наш век считается веком «экзотических» материалов – трансураниевых элементов, титана, полупроводников и так далее. Но внешне непритязательный, давно известный элемент № 16 продолжает оставаться абсолютно необходимым. Подсчитано, что в производстве 88 из 150 важнейших химических продуктов используют либо саму серу, либо ее соединения. Сера упоминается в Библии; она входила в состав «священных» курений при религиозных обрядах; считалось, что запах горячей серы отгоняет злых духов. Она давно стала необходимым компонентом зажигательных смесей для военных целей. Например, состав, известный под названием «греческого огня» и изобретенный в V в. н. э. в Византии, представлял собой смесь мелко растертых серы (одна часть), угля (две части) и селитры (шесть частей). Около VIII в. н. э. в Китае стали применять серу в качестве пиротехнического средства. Как известно, выдающийся естествоиспытатель древности Плиний Старший погиб в 79 г. н. э. при извержении вул-

кана. Его племянник в письме историку Тациту писал: «Вдруг раздались раскаты грома, и от горного пламени покатались вниз черные серные пары. Все разбежались. Плиний поднялся и, опираясь на двух рабов, думал тоже уйти; но смертоносный пар окружил его со всех сторон, его колени подогнулись, он снова упал и задохнулся». «Черные серые пары», погубившие Плиния, состояли, конечно, не только из паробразной серы. В книге Агрикола (XVI в.) читаем: «Если травы чахлы, бедны соками, а ветви и листья деревьев имеют окраску тусклую, грязную, темноватую вместо блестящего зеленого цвета, это признак, что подпочва изобилует минералами, в которых господствует сера». «Если руда очень богата серой, ее зажигают на широком железном листе с множеством отверстий, через которые сера вытекает в горшки, наполненные доверху водой». «Сера входит также в состав ужасного изобретения – порошка, который может метать далеко вперед куски железа, бронзы или камня – орудие войны нового типа». Сера играла большую роль в теоретических представлениях алхимиков, т. к. считалась наиболее совершенным выражением одного из «основных начал» природы – горючести. Как химический элемент, сера охарактеризована впервые в 1789 г. А.Л. Лавуазье. Он ее включил в список неметаллических простых тел. Тем не менее, к началу XIX в. не все химики признавали серу как самостоятельный химический элемент. Лишь в 1809 г. Ж. Гей-Люссак рассеял все существовавшие сомнения и точно установил ее существование. Русское название элемента восходит своими корнями к санскритскому слову сира (светло-желтый). На Руси в древности серой называли самые разнообразные вещества: смолы, дурно пахнущие или горючие вещества. Второе древнее название серы, встречающееся в русском языке, – *жупел* – также сочетало в себе как понятие горючести, так и дурного запаха (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Химически чистая сера – хрупкое кристаллическое вещество желтого цвета, хорошо растворима в сероуглероде, бензоле, анилине; в воде она не растворяется. Сера плохо проводит теплоту и электричество. Она образует молекулы с четным числом атомов: S_2 , S_4 , S_6 , S_8 . При обычных условиях устойчива молекула S_8 , имеющая структуру короны. Из таких молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса, построены две аллотропные кристаллические модификации серы: *ромбическая* лимонно-желтая α -форма и *моноклиная* медово-желтая β -форма. Ромбическая сера существует в устойчивом состоянии до температуры $95,5^\circ\text{C}$; выше этой температуры – моноклиная сера. Таким образом, температура $95,5^\circ\text{C}$ является точкой превращения моноклиной серы в ромбическую. Следовательно, эти две формы серы являются *энантиотропными полиморфными формами*.

Атом серы, имея на незавершенном внешнем уровне шесть валентных электронов (конфигурация $3s^23p^4$), может присоединять два электрона и проявлять себя, подобно кислороду, как окислитель. Степень окисления серы при этом становится -2 . Однако сера может выступать и в роли восстановителя, и тогда степень окисления ее может быть $+2$, $+4$, $+6$. Энергия двойной связи в молекуле S_2 равна 426 кДж/моль, а одинарной σ -связи в молекулах S_8 , S_6 и S_4 составляет около ~ 213 кДж/моль. Энергии же связей серы с электроотрицательными элементами и водородом, а также многи-

ми металлами заметно выше. Это, а также способность серы довольно легко изменять степень окисления и состав своих молекул, делает ее химически очень активным элементом. При обычных температурах сера быстро реагирует с фтором и медленно со многими металлами. Она активно взаимодействует с кислородом, водородом, хлором, бромом. Сера не реагирует только с азотом, иодом и благородными металлами. Устойчивыми и важнейшими окислами серы являются двуокись SO_2 , или сернистый ангидрид, и триокись SO_3 , или серный ангидрид. Из соединений серы с галогенами наиболее распространены бромид S_2Br_2 , фторид SF_6 , хлорид S_2Cl_2 , дихлорид SCl_2 и тетрахлорид серы SCl_4 . С металлами она образует сульфиды. С водородом, кроме сероводорода H_2S , сера образует полисероводороды общей формулы H_2S_x (H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 , H_2S_5 и т. д.).

4.2.6.2. Распространение серы в природе

Сера относится к весьма распространенным в природе химическим элементам. Кларк ее в земной коре составляет $4,7 \cdot 10^{-2} \%$, морской воде – $8,7 \cdot 10^{-2} \%$ (Виноградов А.П., 1957). Содержание этого элемента в мантии, т. е. в ультраосновных породах, в 5 раз меньше, чем в литосфере (рис. 63; Перельман А.И., 1972).

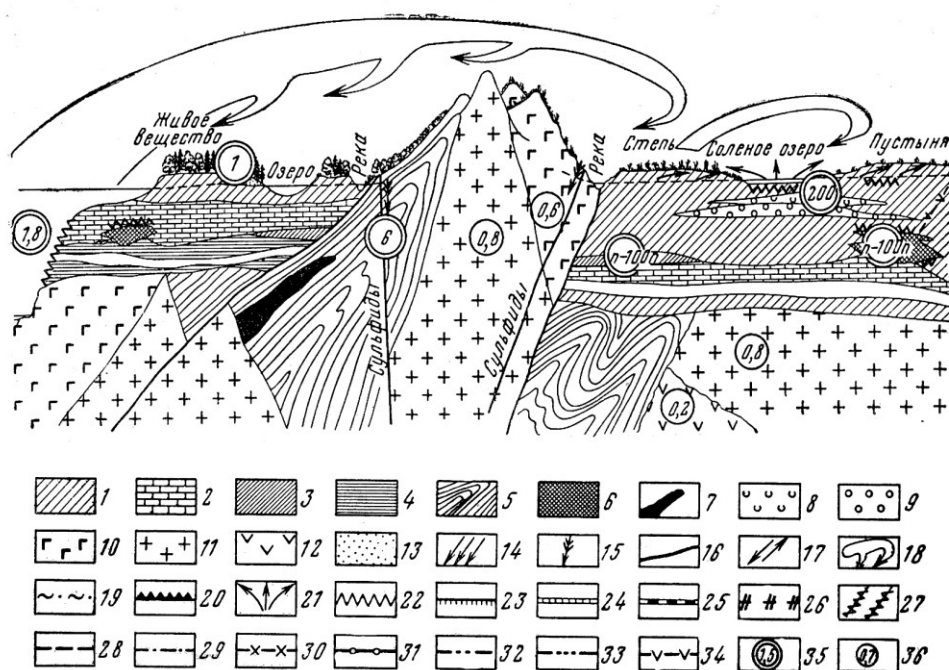


Рис. 63. Геохимия серы в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислотное выщелачивание; 15 – сернокислотное выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановитель-

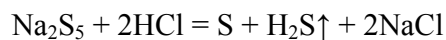
ный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. *Кларки концентрации*: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

В природе сера встречается как в свободном состоянии, так и в химических соединениях. Важнейшими соединениями этого элемента являются сульфаты и сульфиды. Помимо этих соединений сера в природных объектах присутствует в небольших концентрациях в виде тиосульфата, сульфита, полиитионатов и органических ее форм. Предполагают, что между силикатным слоем, образующим земную кору толщиной примерно 1200 км, и ядром Земли, находится слой сульфидов и окисей тяжелых металлов, залегающих до глубины примерно 3000 км (Неницеску К., 1968).

В виде природных сульфидов сера находится в пирите (серный колчедан, железный колчедан) FeS_2 , медном блеске (халькозин) Cu_2S , свинцовом блеске (галенит) PbS , цинковой обманке (сфалерит) ZnS , медном колчедане (халькопирит) FeCuS_2 и киновари HgS ; природные сульфаты – гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрит CaSO_4 , тяжелый шпат (барит) BaSO_4 , горькая соль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и глауберова соль (мирабилит) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В качестве примеси сера входит в состав различных органических и минеральных соединений, ископаемых углей, некоторых сортов нефти и природных газов. Как составная часть белковых соединений и эфирных масел она содержится в корневых и пожнивных остатках, телах почвенных организмов.

Содержание серы в осадочных породах выше, чем в изверженных. Наиболее богаты серой глины, несколько меньше ее в карбонатных породах, еще меньше в песчаниках. Среди изверженных магматических пород высокое содержание серы отмечается в интрузиях, к которым приурочены сульфидные руды (Виноградов А.П., 1957).

Природные химические соединения серы имеют различную растворимость. Сульфиды тяжелых металлов малорастворимы в воде, имеют характерную окраску: сульфид цинка ZnS – белую, меди CuS – черную, кадмия CdS – желтую, ртути HgS – красную; слабую растворимость имеют сульфаты кальция (гипс, ангидрит), бария (барит) и стронция (целестин). В то же время, сульфиды аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, щелочных (Na_2S , K_2S) и щелочноземельных (BaS , CaS) металлов хорошо растворимы в воде. Растворы их, кроме того, растворяют серу с образованием полисернистых металлов или полисульфидов: от Na_2S_2 до Na_2S_5 или CaS_2 до CaS_5 . Полисульфиды содержат цепочки атомов серы $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$, но они непрочны и под действием кислот разлагаются с выделением избыточной серы и сероводорода:



Легкорастворимые сульфаты постепенно накапливались в морской воде, чем и объясняется присутствие в ней ионов SO_4^{2-} . При испарении внутренних морей в древние геологические эпохи сульфаты магния и калия осаждались в верхнем слое соляных отложений.

По своему происхождению самородная сера является вторичным продуктом. В первичной земной коре она входила в состав различных соединений с металлами – сульфидов. С появлением на Земле жидкой воды,

свободного кислорода, углекислого газа и органической материи верхняя оболочка земной коры начала разрушаться. Вследствие процессов разрушения сульфиды, окисляясь, превращались в сульфаты. Последние, растворяясь в воде, постепенно вымывались в моря, океаны, различные водоемы и отлагались в них в виде гипса, мирабилита и других соединений. Под влиянием дальнейших биохимических воздействий сульфаты подвергались превращениям с выделением свободной серы, например, по схеме:



Таково происхождение каракумской серы, залегающей в гипсовых породах, и волжской серы. В других случаях из недр Земли в результате вулканической деятельности выбрасывались горящие газы: сернистый газ SO_2 и сероводород H_2S , которые, подвергаясь на воздухе окислительно-восстановительным процессам, также выделяли серу. Таково происхождение сицилийской, японской и камчатской серы. Новообразование самородной серы можно и сейчас наблюдать в Исландии, в кратерах японских вулканов, на Камчатке и Курильских островах (Заозерский Н.Н., Котляров Р.В., Платонов Ф.П. и др., 1965).

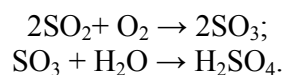
Сера – характерный представитель группы активно дегазируемых элементов. В то же время, поступление серы в атмосферу по сравнению с инертными газами или диоксидом углерода сильно затруднено. Это В.В. Добровольский (1998) объясняет следующим образом. Среди газообразных соединений серы, выделяющихся с вулканическими газами, наиболее обычными являются диоксид серы и сероводород. В процессе активного дегазирования мантии и прохождения через толщи горных пород газы растворяются в подземных водах. При этом сероводород активно восстанавливает тяжелые металлы, образуя трудно растворимые сульфиды, главным образом дисульфид железа, а диоксид серы частично связывается в составе также плохо растворимых сульфатов кальция, бария и стронция. В результате изложенных обстоятельств значительная часть дегазируемых соединений серы трансформируется в твердые минералы, среди которых наиболее распространен пирит. По данным В.В. Добровольского (1998), средняя концентрация сульфидной серы в гранитном слое континентального блока земной коры составляет 0,064 %, сульфатной – 0,04 %. По расчетам А.Б. Ронова и А.А. Ярошевского (1976), в гранитном слое масса сульфидной серы составляет $5,3 \cdot 10^{15}$ т, сульфатной – $3,3 \cdot 10^{15}$ т.

В результате фракционирования элементов при магматическом процессе сера вместе с металлами отщепляется от силикатного расплава и уходит в пневматолитово-гидротермальные флюиды, из которых затем выпадает в виде аккумуляций сульфидов железа, меди, цинка, свинца и некоторых других металлов (Добровольский В.В., 1998). Часть диффундирующих через земную кору газообразных соединений серы, а также сернистые газы вулканических выбросов и газовой-жидких выделений наземных и подводных гидротерм поступает в систему Мирового океана и педосферу. При этом значительная часть газов захватывается бактериями в своеобразный микробиологический круговорот. Таким образом, заключает В.В. Добровольский (1998), дегазируемые соединения серы по пути в атмо-

сферу должны преодолевать двойной фильтр: физико-химический в земной коре и биогеохимический на поверхности Мировой суши и в океане.

В настоящее время значительным источником серы стали техногенные выбросы предприятий металлургической, нефтяной и других отраслей промышленности. Диоксид серы SO_2 составляет более 95 % всех техногенных выбросов серосодержащих веществ в атмосферу. По данным Д.С. Орлова, Л.К. Садовниковой и И.Н. Лозановской (2002), планетарный выброс SO_2 (без учета нефтепереработки и выплавки металлов) составляет около 110,4 млн. т. С учетом этих отраслей промышленности мировой выброс SO_2 достигает 147 млн. т. Около 96 % его приходится на северное полушарие. Сравнительно большую долю по этим видам загрязнения атмосферы стран Европы авторы объясняют высоким уровнем использования бурого угля в энергопроизводстве. Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова и И.Н. Лозановская (2002) считают, что в ближайшее время в связи с ростом потребления топлива ежегодные выбросы SO_2 в атмосферу будут возрастать. По оценке американских экспертов, в 2000 г. мировой выброс SO_2 в атмосферу уже достиг 275 млн. т и стал практически соизмерим с природными поступлениями соединений серы в воздушную среду.

Присутствие оксидов серы в атмосфере оказывает негативное влияние на жизнедеятельность животных и растений: диоксид серы взаимодействует с кислородом воздуха с образованием SO_3 и, в конечном счете, H_2SO_4 :



Наиболее благоприятные условия протекания этой реакции находятся в пределах озонового слоя атмосферы, где в процессе распада молекул озона на O и O_2 генерируется атомарный кислород. В результате в стратосфере на высоте порядка 18 км присутствует слой с высокой концентрацией SO_3 . Проведенный Д.С. Орловым, Л.К. Садовниковой и И.Н. Лозановской (2002) анализ данных о круговороте серы в окружающей среде показывает, что выброс техногенного диоксида серы составляет 30 % от его общего поступления в атмосферу. В урбанизированной зоне содержание соединений серы в атмосферном воздухе обуславливается антропогенными эмиссиями. В индустриально-развитой зоне антропогенный вклад существенно превышает воздействие природных источников, а в геохимически чистой превалирует природный фактор.

Круговорот серы в биосфере не ограничен миграцией газообразных соединений, он также включает в себя миграцию водорастворимых соединений этого элемента в поверхностных и грунтовых водах (рис. 64; Рамад Ф., 1981). Согласно В.В. Добровольскому (1998), образование водорастворимых форм серы связано с гипергенной трансформацией нерастворимых сульфидов, содержащихся в горных породах, в хорошо растворимые сульфаты. Сульфиды металлов в зоне гипергенеза подвергаются гидролизу и окислению, в результате чего образуется серная кислота, нерастворимые гидроксиды четырехвалентного железа и четырехвалентного марганца, а также легко растворимые сульфаты. Образование сульфатов также происходит в почве в результате микробиологических процессов. Водорастворимые сульфаты выщелачива-

ются из выветривающихся горных пород и выносятся с поверхности суши с речным стоком. Концентрация ионов SO_4^{2-} в морской воде составляет 2,7 г/л. В Мировом океане аккумулировано $3,7 \cdot 10^{15}$ т SO_4^{2-} или $1,2 \cdot 10^{15}$ т в пересчете на элементарную серу (Добровольский В.В., 1998).

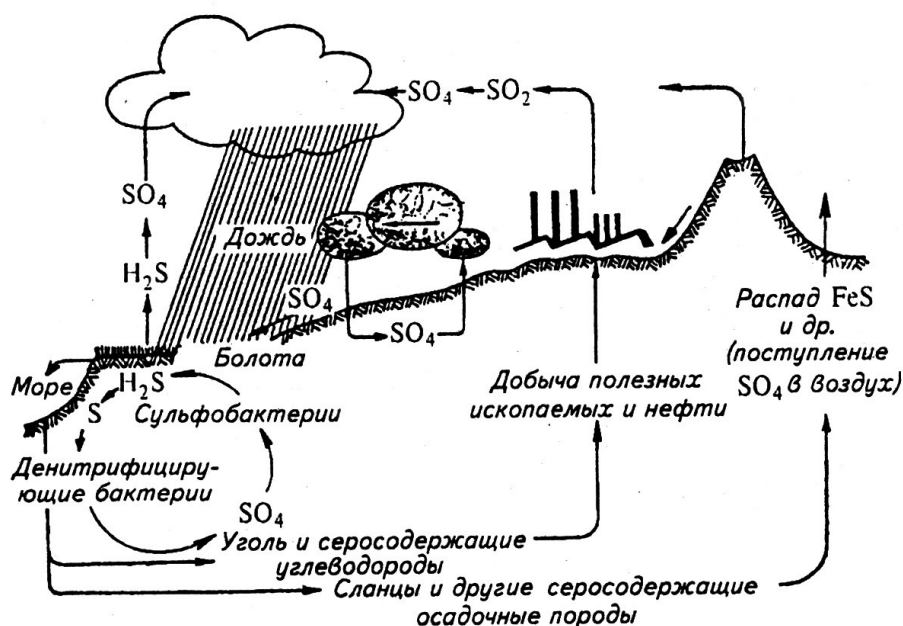


Рис. 64. Круговорот серы в биосфере

Своеобразие глобального цикла серы в биосфере обусловлено следующими тремя причинами: 1) способностью этого элемента под влиянием микробиологических процессов образовывать SO_2 , H_2S и другие газообразные соединения и благодаря этому активно участвовать в массообмене между сушей и океаном, с одной стороны, и атмосферой – с другой; 2) трансформацией сернистых газов в хорошо растворимые сульфаты и заменой газовой миграции серы на водную. Это происходит благодаря быстрому окислению восстановленных и недоокисленных сернистых газов кислородом атмосферы и образованием хорошо растворимых сульфатов, легко вымываемых из атмосферы и включающихся в водную миграцию; 3) широким развитием сульфатредуцирующих бактериальных процессов в водных бассейнах и гидроморфных ландшафтах, в которые поступают с водой растворенные сульфаты. Образующийся при разрушении сульфатов сероводород переводит растворенные в воде железо и другие металлы в форму труднорастворимых сульфидов, которые уходят в осадки морей и надолго прочно связывают крупные массы серы (Добровольский В.В., 1998). Согласно данным А.Б. Ронина (1976), средняя концентрация сульфидной серы в осадочной оболочке 0,183 %, масса – $4,1 \cdot 10^{15}$ т, масса сульфатной – $5,2 \cdot 10^{15}$ т, а общее количество серы – $9,3 \cdot 10^{15}$ т. В то же время во всем гранитном слое земной коры содержится $8,5 \cdot 10^{15}$ т этого элемента. Если же учесть растворенную в океане сульфатную серу

($1,2 \cdot 10^{15}$ т), то очевидно, что в биосфере данного элемента имеется больше, чем его могло быть извлечено из гранитного слоя континентального блока земной коры даже при полном его разрушении. Распределение масс серы в биосфере убедительно свидетельствует, что они не выщелочены из гранитного слоя при его выветривании, а привнесены в биосферу в результате дегазации мантии (Добровольский В.В., 1998).

Для глобальной геохимии серы в биосфере велико значение живого вещества. По данным Х. Боуэна (1981), в составе живого вещества Мировой суши, образованного в основном высшими растениями, концентрация серы составляет 0,34 % сухой биомассы. В животных и бактериях из-за большого содержания в биомассе белков концентрация серы значительно выше. Отношение С : S в белках около 16, в углеводах – 80, в наземных растениях – более 200, в животных – около 70. По данным В.В. Добровольского (1998), в живом веществе океана среднее содержание серы равно 1,20 % сухого вещества. Отношение С : S в морских растениях около 50, почти такое же, как у наземных животных. По расчетам В.В. Добровольского (1998), количество серы, находящейся в биомассе суши, составляет $8,5 \cdot 10^9$ т, в фотосинтетиках океана – $0,07 \cdot 10^9$ т, в консументах океана – $0,05 \cdot 10^9$ т. Концентрация серы в неживом органическом веществе, по его мнению, близка к 0,5 % сухого вещества. Если эта цифра верна, то масса серы, находящаяся в органическом веществе педосферы, равна $15,5 \cdot 10^9$ т.

Общее содержание серы в почве колеблется в среднем от 0,001 до 0,5 %. Кларк ее в почве составляет $8,5 \cdot 10^{-2}$ % (Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000). Наименьшая концентрация и запасы серы характерны для малогумусных песчаных и супесчаных почв. Много ее содержат торфянистые почвы и торфяники. Наибольшее количество серы обнаруживается в засоленных почвах. Здесь ее содержание может достигать значений, измеряемых целыми процентами (Шевякова Н.И., 1979). По данным Н.И. Базилевича и Н.Н. Розова (1977), площади почв с сульфатным типом засоления в странах СНГ составляют около 99 млн. га.

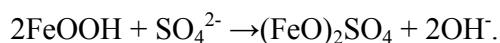
Сера в почвах представлена как органическими, так и неорганическими соединениями. Соотношение их зависит от типа почвы и глубины залегания генетического горизонта. Встречается в почвах и элементарная сера; она может быть продуктом трансформации серосодержащих соединений или унаследованной от материнской породы. В верхних горизонтах почв на долю органических соединений приходится до 70-80 % всех запасов серы. Доля ее минеральных соединений нарастает по мере уменьшения запасов гумуса, повышения минерализации почвенно-грунтовых вод и накопления в почвах карбонатов и гипса.

Неорганическая сера в почве представлена сульфатами почвенного раствора, адсорбированными сульфатами и серой минералов. Наиболее доступная растениям сульфатная форма составляет 10-25 % от общего содержания серы (Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002). Органическую серу можно разделить на восстановленную, серу эфиров серной кислоты, а также связанную с углеродом и неидентифицированные органические соединения. К числу серосодержащих соединений органического вещества

почвы относятся аминокислоты цистин, цистеин и метионин, а также витамины тиамин и биотин, содержащие этот элемент в кольце молекулы.

Основные поступления серы в почву происходят с пылью и «кислотными дождями», причем с пылевой фракцией ее поступает в десятки раз больше, чем с «кислыми дождями» (Глазовская М.А., Учватов В.П., 1981). Ежегодный прирост содержания серы в форме SO_4^{2-} на суше составляет около $1,54 \cdot 10^{12}$ моль/год (без учета поступления техногенного SO_4^{2-} из отходов переработки сульфидных руд). Прирост содержания данного элемента в океане (за счет SO_4^{2-}) оценивается как $1 \cdot 10^{12}$ моль/год, что составляет менее $3 \cdot 10^{-6} \%$ его общего количества в воде.

Часть серы, поступившей в почву из атмосферы, закрепляется в подстилке, часть мигрирует вниз по профилю. В среднем количество поглощенной подстилкой серы может составлять до одной трети от количества элемента, поступившего с атмосферными осадками (Костенко А.В., 1975). Поступающий с осадками сульфат-ион SO_4^{2-} (а также и нитрат-ион NO_3^-) поглощается живыми организмами, а при избытке анионов взаимодействует с твердыми фазами почвы. Избыток сульфат-ионов может поглощаться путем хемосорбции на оксидах железа и алюминия, при этом выделяется ион OH^- , нейтрализующий ион H^+ :



Трансформация соединений серы в почве обусловлена следующими процессами: минерализацией, иммобилизацией, окислением и восстановлением. Органические и минеральные формы под влиянием деятельности микроорганизмов подвергаются в почве различным превращениям (рис. 65; Шипунов Ф.Я., 1980).

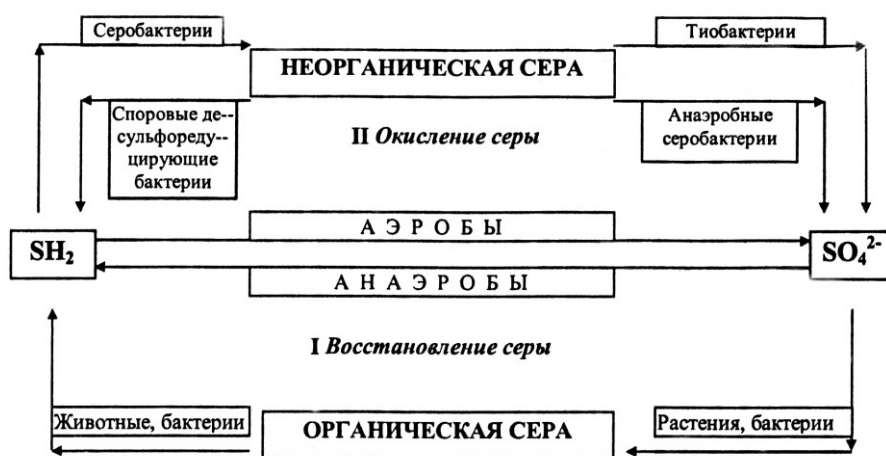


Рис. 65. Биогеохимический цикл серы

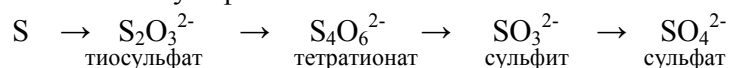
I – минерализация органической серы живыми организмами до H_2S ;
II – десульфификация

Направление трансформаций соединений серы регулируется в основном факторами внешней среды. Ее органические соединения могут быть разрушены и минерализованы. В определенных условиях восстановленные неор-

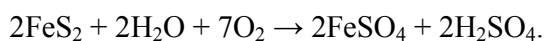
ганические соединения серы подвергаются окислению микроорганизмами, а окисленные соединения, напротив, могут быть восстановлены до H_2S . Реакции окисления восстановленных соединений серы протекают в почвах довольно быстро при доступе атмосферного воздуха. Сульфиды и элементарная сера постепенно окисляются даже кислородом воздуха.

Активными окислителями являются следующие группы микроорганизмов: 1) тионовые бактерии, представленные четырьмя родами: *Thiobacillus*, *Thiomicrospira*, *Thiodendron* и *Sulfolobus*; 2) одноклеточные и многоклеточные (нитчатые) формы, образующие трихомы и относящиеся к родам *Achromatium*, *Thiobacterium*, *Thiospira*, *Beggiatoa*, *Thiothrix* и *Thioploca*; 3) фотосинтезирующие пурпурные и зеленые серобактерии, а также некоторые цианобактерии; 4) хемоорганогетеротрофные организмы из родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, актиномицеты и грибы (*Penicillium*, *Aspergillus*).

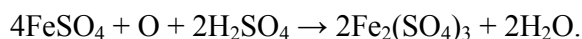
Как показали исследования Д.С. Орлова (1985), элементарная сера появляется в почве как промежуточный продукт окисления сульфидов железа или вносится с химическими загрязняющими веществами. Окисление серы в почве протекает ступенчато, причем конечным продуктом является серная кислота или сульфаты:



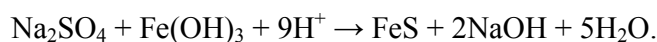
Окисление пирита кислородом воздуха также приводит к накоплению серной кислоты:



С помощью бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* сульфат железа (II) окисляется до $Fe_2(SO_4)_3$:



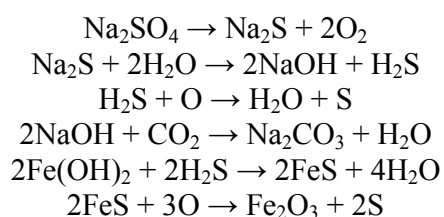
В плохо аэрируемых, затопляемых почвах с дефицитом O_2 , а также в водах в зоне анаэробноза происходит микробиологическое восстановление сульфатов сульфатредуцирующими бактериями. В больших масштабах сульфатредукция идет и в почвах рисовых полей. Образующийся сероводород редко выделяется из почв, в основном связываясь ионами металлов в сульфиды, придающие почвенным горизонтам характерный черный цвет. Далее сульфиды, при попадании в окислительные условия (при сезонных снижениях уровня грунтовых вод, осушении болот, спуске воды с рисовых чеков) легко окисляются, главным образом, до сульфатов. Бактерии, вызывающие восстановление сульфатов, разделяют на два рода: неспорообразующие – *Desulfovibrio* и спорообразующие – *Desulfotomaculum*. Сульфатвосстанавливающие бактерии – весьма специализированная группа микроорганизмов, которая использует сульфат в качестве акцептора при окислении органических соединений или водорода. Их деятельность приводит к накоплению в почве сульфида железа и соды и сопровождается подщелачиванием среды:



В анаэробных условиях образование H_2S ведет к снижению продуктивности почв. Восстановительные зоны можно рассматривать как геохимические барьеры для железа и многих других металлов, образующих труд-

норастворимые сульфиды. Сульфатредукция способствует увеличению щелочности и развитию солонцеобразования.

В анаэробных условиях в субстратах, обогащенных органическим веществом, протекают следующие реакции (Орлов Д.С., Садовникова Л.К. и Лозановская И.Н., 2002):



Круговорот серы может протекать только в почве, не затрагивая другие природные среды – воду и атмосферу (Умаров М.М., 1999).

Основным источником серы, поступающей в почвенный раствор, является органическое вещество, в процессе минерализации которого высвобождается данный элемент. Отношение C : S в органическом веществе почвы колеблется в пределах 80-100. При его минерализации сера высвобождается несколько быстрее, чем азот. Отношение N : S в почве варьирует от 10 до 6,7. Сульфидная сера неорганических соединений и сера органического вещества доступны растениям только после превращения в сульфаты.

В почвах с непромывным водным режимом и при аэробных условиях сера накапливается или в виде гипса, или в составе легкорастворимых солей. При умеренном содержании гипс положительно влияет на свойства почв и даже используется для мелиорации солонцов. При высоких уровнях накопления он образует плотные скопления, что резко ухудшает физические свойства почв. Сульфаты магния и натрия – важнейшие компоненты засоленных почв, отрицательно влияющие на их плодородие.

Миграция и трансформация серы имеют большое значение в биогеохимии почв (рис. 66; Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002).

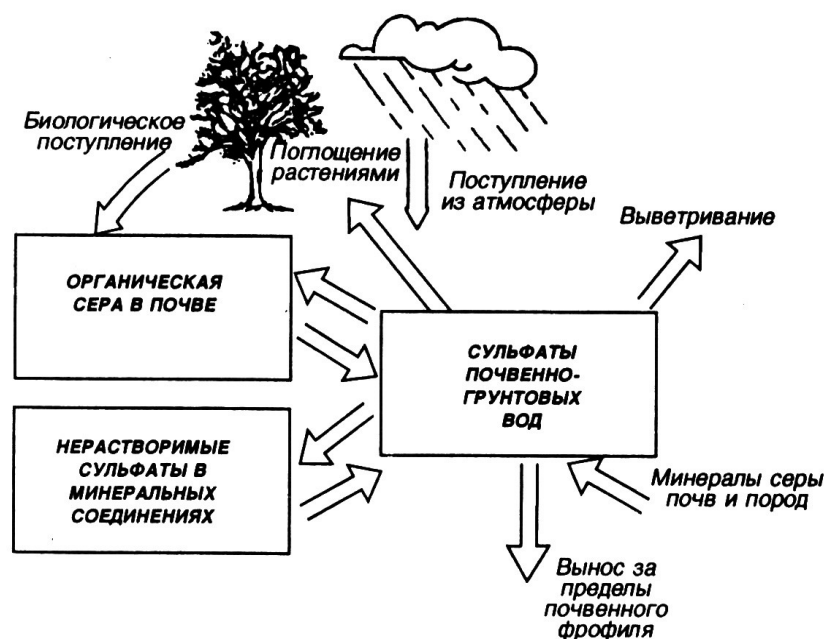


Рис. 66. Трансформация серы в почве

Почвы с дефицитом серы обычно встречаются на территориях, удаленных от антропогенных источников серы. В развитых промышленных районах Северной Америки и Европы, особенно при использовании в качестве топлива сернистых углей, атмосферный привнос серы значителен в результате эмиссии диоксида SO_2 . Быстрый переход его в серную кислоту H_2SO_4 оказывается причиной кислотных выпадений. Однако повышенная кислотность атмосферных осадков связана не только с эмиссией газообразных оксидов серы, но и с круговоротом сульфатов почвенных растворов. Они, в свою очередь, оказывают влияние на круговорот металлов – элементов питания (Ca, Na, K), а также токсичного для растений алюминия (Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002).

В биогеохимическом цикле серы принимают участие почвенно-грунтовые и подземные воды. На это указывает сходство изотопного состава серы подземных, почвенно-грунтовых вод и водорастворимых сульфатов из горизонта С сульфатно-содовых солончаков и свидетельствует об участии серы подземных вод в формировании сульфатно-содового засоления. Таким образом, в засоленных почвах биогеохимический круговорот серы не ограничивается верхними гумусовыми горизонтами, а охватывает значительную толщу – 5-10 и более метров.

Промышленные процессы и перевозки серных отходов сопровождаются поступлением ежегодно в атмосферу в виде сернистых газов от 2 до 200 кг/га. В почве поступающие таким образом соединения окисляются до сульфата и способствуют существенному повышению его концентрации в почвенном растворе. Кроме того, сера поступает в атмосферу в виде пыли, поднятой в районах с сульфатным засолением.

4.2.6.3. Значение серы в жизни растений

Наличие серы в составе растений впервые было установлено в 1849 г. Сальмом Горстманом (Полякова Л.Л., 1983). Спустя 10 лет Ю. Либих (1859) опубликовал первые экспериментальные данные по количественному содержанию этого элемента в растениях. Значение серы в жизнедеятельности растительного организма стало очевидным после разработки Ю. Саксом и И. Кнопом в 1860 г. метода водной культуры и развития учения о минеральном питании растений. Сера вошла в число 14 необходимых и незаменимых элементов минерального питания растений. Ее содержание в растениях составляет 0,005-1,0 % сухой массы. Сельскохозяйственные культуры содержат неодинаковое количество серы и, соответственно, испытывают разную потребность в этом элементе. Различия в содержании и потреблении серы обусловлены, как правило, биологическими особенностями растений, стадией их развития, а также количеством этого элемента в почве и атмосфере. Наиболее богаты серой растения из семейств крестоцветных и лилейных, наименее – злаковых; бобовые и пасленовые культуры занимают промежуточное положение (Смирнов Ю.А., 1985). Наибольшее количество серы концентрируется в семенах и листьях, наименьшее – в корнях и стеблях. В листьях верхнего яруса ее больше, чем среднего и особенно нижнего. В стеблях и корнях сера распределяется довольно равномерно. В семенах наибольшее количество этого элемента находится в зародыше и семенных оболочках, меньшее – в эндосперме (Шкель М.П., 1974, 1979; Ягодин Б.А., 1985).

В растения сера поступает через корни в форме иона SO_4^{2-} , а также поглощается листьями в виде SO_2 из атмосферы. Причем, за счет атмосферы может удовлетвориться более половины потребности растений в этом элементе. Ассимиляция растениями серы из воздуха зависит от биологических особенностей культур и обеспеченности почв этим элементом. Так, в вегетационных опытах О.Г. Фомина и П.И. Фоминой (1977), в зависимости от содержания серы в почве, культурные растения, принадлежащие к различным ботаническим семействам, удовлетворяли за счет поглощения из атмосферы 30-64 % своей потребности в этом элементе. Несмотря на возможность столь значительного усвоения диоксида серы через листья, решающая роль в серном питании растений все же принадлежит сульфат-иону (Шкель М.П., 1979). Наиболее доступными для питания растений являются сульфаты калия, кальция и магния, а на солонцах – и сульфаты натрия (Кардиналовская Р.И., Лазурский А.В., 1977).

Поглощение сульфат-иона может происходить двумя путями – апоплазматическим и симплазматическим (Полякова Л.Л., 1983). Основным руслом его передвижения являются межклетники и межфибриллярные полости клеточных стенок. Перемещение сульфат-иона по апопласту происходит за счет диффузии и обменной адсорбции по градиенту концентрации и ускоряется током воды. Вход в симпласт происходит на уровне эпидермиса и осуществляется, главным образом, через корневые волоски и несущие их клетки. Согласно электрохимической теории транспорта ионов, сульфаты как отрицательно заряженные ионы прони-

кают в клетку через клеточные мембраны с помощью анионных насосов. По мнению Л.Л. Поляковой (1983), внутри симпласта сульфат-ионы перемещаются от клетки к клетке по плазмодесмам, не преодолевая мембранные барьеры. Наиболее вероятными механизмами этого передвижения являются: круговое движение цитоплазмы, диффузия и поверхностная миграция. У растений функционируют также и сугубо специфические механизмы поглощения сульфат-иона, одним из которых является облегченная диффузия его в клетку. Этот механизм зависит от метаболизма серы и связан с процессами снабжения клетки энергией. Облегченный перенос сульфат-иона предполагает образование специфического комплекса SO_4^{2-} с переносчиком, что ускоряет скорость переноса по сравнению со свободной диффузией. Таким каталитическим переносчиком является фермент пермеаза.

Скорость поглощения сульфат-иона корнями растений зависит от его концентрации в почвенном растворе. Оптимальное ее значение для облегчения диффузии этих ионов в корневую систему растений находится в диапазоне 10^{-8} - 10^{-4} М SO_4^{2-} (Никитишена В.И., 2002). В этих границах активно поглощенный компонент серы в зародышах семян риса составил около 40 %. При содержании в среде сульфата выше 10^{-6} М его адсорбция клетками резко снижается (рис. 67; Padayatty J., 1973).

По мнению Н.И. Шевяковой (1979), для сульфата, активно ассимилируемого клеткой, связь поглощения с концентрацией его во внешней среде не имеет характера простой зависимости. Поглощение сульфата корнями высших растений имеет многофазную кинетику. Он предполагает, что поглощение и фазовые переходы локализованы в разных местах плазмалеммы, т. е. для каждого из этих механизмов имеются отдельные центры взаимодействия с ионом.

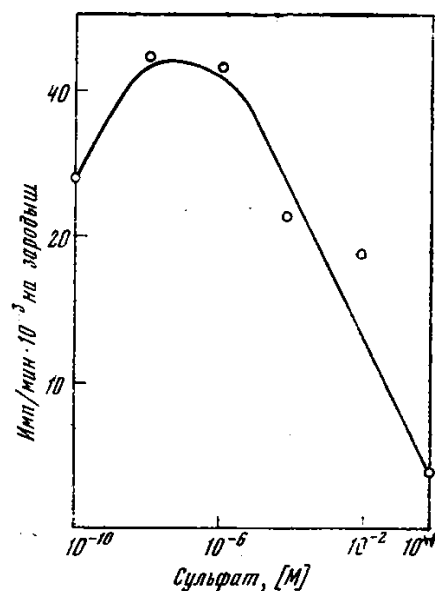


Рис. 67. Поглощение $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ зародышами семян риса в зависимости от его концентрации в питательной среде

В растениях сера содержится в окисленной (в виде неорганического сульфат-иона) и восстановленной формах. Их количество и соотношение зависят как от активности процессов редукции и ассимиляции сульфата, так и от концентрации SO_4^{2-} в питательной среде. Содержащаяся в белках сера принадлежит к сульфгидрильной, или тиоловой, группе цистеина, дисульфидной группе цистина и тиоэфирной группе метионина. Кроме того, в некоторых железопротеидах, в частности ферредоксине, обнаружен кислотолabileный, или «неорганический» сульфид (Торчинский Ю.М., 1977). Доля окисленной формы серы в общем балансе этого элемента в растениях может колебаться в пределах 10-50 %. В молодых активно растущих органах растений, где преобладают синтетические процессы, сера находится преимущественно в восстановленной форме. По мере старения растений, когда процессы гидролиза начинают преобладать над синтезом, в них возрастает количество окисленной формы этого элемента (Воллейдт Л.П., 1959; Полевой В.В., 1989).

Метаболический цикл серы у растений начинается с сульфата и заканчивается образованием серосодержащих аминокислот, которые в свою очередь окисляются вновь до неорганического сульфата. Вступление сульфат-ионов в общий метаболизм растений начинается с его восстановления до сульфгидрильного уровня. Восстановлению сульфата предшествует его активация с помощью аденозинтрифосфорной кислоты и сульфатактивирующих ферментов – АТФ-сульфуриказы, АФС-киназы (аденозин-5-фосфосульфаткиназы). В результате этой реакции образуется предшественник активного сульфата – аденозин-фосфосульфат и фосфоаденозинфосфосульфат. Последний содержит серу уже в активированной форме, в которой она может быть восстановлена сначала до сульфита (SO_3^{2-}), а затем до сульфида (S^{2-}). Наконец, сульфид, присоединяя водород, образует сульфгидрильные группы (SH) органических молекул. При этом первой образуется аминокислота цистеин, которая служит основой для образования цистина, метионина и других серопроизводных соединений (Шевякова Н.И., 1979).

По физиологическому значению в жизни растений среди элементов минерального питания сера занимает третье место после азота и фосфора. Этот элемент, входя в состав трех аминокислот – цистина, цистеина и метионина, является составной частью всех без исключения запасных и конституционных белков. Важнейшие функции серы в белках – участие SH-групп и –S–S– связей в стабилизации трехмерной структуры белков и образование связей с коферментами и простетическими группами. Дисульфидными мостиками прикреплены к мембранам зимогены многих ферментов, например, зимоген β -амилазы в покоящихся семенах. Когда дисульфидные мостики разрываются водородом при прорастании семян риса, β -амилаза активируется (Алешин Е.П., Алешин Н.Е., 1993). Сочетание метильной и SH-группы обуславливает широкое участие метионина в образовании активных центров ферментов. Именно с этой аминокислоты начинается синтез всех полипептидных цепей (Пильщикова Н.В., 1998).

Другая важнейшая функция серы в растительном организме состоит в поддержании определенного уровня окислительно-восстановительного потенциала клетки за счет обратимости реакций цистеин \leftrightarrow цистин и SH-глутатион \leftrightarrow S–S-глутатион. Эти редокс-системы могут связывать или освобождать атомы

водорода в зависимости от преобладающих метаболических условий в клетке и при взаимодействии с тиоловыми группами ферментов (Полевой В.В., 1989). Сера является также компонентом коэнзима А (CoA-SH) и витаминов (липоевой кислоты, биотина, тиамин), играющих существенную роль в дыхании и липидном обмене. Кофермент А поставляет ацетильный остаток ($\text{CH}_3\text{CO-SCoA}$) в цикл Кребса или для биосинтеза жирных кислот, сукцинильный остаток – для биосинтеза порфиринов. Причем, в составе этих комплексов сера образует макроэргическую связь, что повышает реакционную способность соединения. Липоевая кислота и тиамин входят в состав липотиаминдифосфата, участвующего в окислительном декарбоксилировании пировиноградной и α -кетоглутаровой кислоты (Пильщикова Н.В., 1998). Сера в виде аниона SO_4^{2-} участвует в ионном равновесии растительной клетки. Наконец, входя в состав ферредоксинов, сера контролирует обмен негеминового железа. Метаболизм серы и железа у риса сопряжен еще и в связи со значительным содержанием железа, с одной стороны, и активным образованием сульфид-иона в затопленной почве, в т. ч. на восстановленных участках корня риса, с другой. По их данным, двухвалентное железо на поверхности корня акцептирует сульфид-ион, образуя черный осадок сульфида железа, что предотвращает сульфидную интоксикацию тканей корня, возможную при избыточном поступлении сульфида. Сульфид-ионы постепенно окисляются водородом перекисей, генерируемых системой флавиновые оксидазы–пероксидазы, и вовлекаются в нормальный метаболизм клеток корня риса (Алешин Е.П., Алешин Н.Е., 1993).

Велика роль серы в таких важнейших процессах в жизни растений, как дыхание, фотосинтез и первичная ассимиляция азота, а также в образовании растительных масел, ферментов, гормонов, антибиотиков, горчичных глюкозидов и ряда макроэргических компонентов (Смирнов Ю.А., 1985). Сера активизирует жизнедеятельность клубеньковых бактерий, способствуя фиксации атмосферного азота бобовыми растениями (Кардиналовская Р.И., 1974; 1984). Так, с улучшением обеспеченности бобовых растений серой на 20-76 % они свои потребности в азоте удовлетворяли за счет поглощения из атмосферы. Сера также повышает устойчивость растений к засухе, высоким и низким температурам. О недостаточности серного питания растений, в частности, риса, можно говорить, если содержание этого элемента в солоmine в фазе полной спелости зерна ниже, чем 0,1 % сухой массы (Алешин Е.П., Алешин Н.Е., 1993). При ее дефиците в питательном растворе в растениях возрастает доля свободной воды и снижается – связанной (Булгакова А.Н., 1986). Кроме того, сера улучшает использование растениями основных элементов питания. В частности, имеется тесная взаимосвязь содержания серы и азота в растениях. Дефицит серы в питательной среде тормозит восстановление и ассимиляцию азота растениями. По-видимому, в условиях недостатка серы не обеспечивается сопряжение реакций восстановления азота с электронным транспортом, т. к. сокращается внутриклеточная концентрация низкомолекулярных тиолов или белков-переносчиков электронов типа ферредоксина, в котором сера вместе с железом служит необходимым компонентом структуры и определяет его каталитические свойства (Хоменко А.Д., 1983).

Количество общей и неорганической серы в биомассе, а также отношение содержания в ней азота к сере являются диагностическими признаками усло-

вий серного питания растений. Растительные протеины обычно содержат 1 % серы и 17 % азота. Если отношение азота к сере выше 17, то образование белка задерживается, т. к. аккумулируются непротеиновые соединения и растение испытывает недостаток серы (Хоменко А.Д., 1983). Внешние признаки растений при недостатке серы очень похожи на признаки азотного голодания. Отличие состоит в том, что при недостатке азота желтеют и отмирают листья нижнего яруса, а при недостатке серы поражаются точки роста, молодые верхние листья становятся бледно-зелеными, а окраска жилок листа – светлой (Артюшин А.М., 1976). При недостатке серы отмечаются и морфологические изменения растений: мелковатость листьев, слабое развитие корневой системы, укорочение и одревеснение стеблей.

Избыток серы в среде и тканях еще более вреден для растений, чем ее недостаток. Он вызывает их угнетение и даже в отдельных случаях гибель. Такая ситуация складывается на засоленных почвах, где сульфат почти всегда находится в избытке (Барахтенова Л.А., Николаевский В.С., 1988; Полякова Л.Л., 1983).

Таким образом, растения, как и все живые организмы, не могут нормально функционировать без серы. Основоположник отечественной агрохимии Д.Н. Прянишников (1965) указывал, что сера стоит в одном ряду с такими элементами питания растений, как азот, фосфор и калий. Однако до последних лет этому элементу уделялось мало внимания. Это обусловливалось тем, что в условиях интенсификации земледелия потребление серы растениями компенсировалось поступлением ее в почву с атмосферными осадками и содержащими серу простыми удобрениями (сульфат аммония, суперфосфат, карналлит).

В последние десятилетия во многих странах в связи с ростом применения удобрений (особенно азотных) урожаи культур резко возросли, вследствие чего увеличился и вынос серы из почв. С другой стороны, расширение применения концентрированных и комплексных безбалластных удобрений (карбамид, двойной и тройной суперфосфаты, аммофосы), не содержащих серы, намного сократило поступление этого элемента в почвы. Переход многих промышленных предприятий на такие источники энергии, как электричество, природный газ и нефть вместо богатого серой каменного угля, уменьшило поступление серы в атмосферу. Этому способствуют и такие меры по охране окружающей среды, как газоочистка на промышленных предприятиях и тепловых электростанциях. Наконец, постоянное укрупнение промышленных предприятий и их локализация ведут к повышению концентрации серы преимущественно в атмосфере индустриальных районов, где сельскохозяйственные угодья имеют небольшое распространение. Все это создало предпосылку появления дефицита этого элемента. По подсчетам А. Демолон (1961), в 60-е годы XX столетия ежегодное уменьшение содержания серы в почвах составляло 25-30 кг/га, к 70-м годам, по данным Р.Х. Айдиняна (1964), в большинстве почв СССР, занятых под полевыми культурами, содержание этого элемента снизилось в 1,5-2 раза. Результаты исследований В.Г. Братчикова, Б.М. Галимова и И.П. Добрынина (1988) свидетельствуют о значительном увеличении емкости круговорота серы в интенсивном земледелии к концу 2-го тысячелетия.

Все это свидетельствует о необходимости обеспечения и поддержания оптимального уровня питания культурных растений серой.

4.2.6.4. Сера в организме человека и животных

В животном организме сера присутствует главным образом в форме цистеина, цистина, метионина, таурина, глутатиона, эрготионина, серосодержащих полисахаридов, инсулина и тианина. В минеральном обмене сера участвует в форме сульфата, сульфида и других неорганических соединений. Доля неорганической серы, присутствующей обычно в форме серы сульфатов, очень невелика. В коровьем молоке содержится 470 мг/кг серы, в т. ч. только 12 мг (2,6 %) приходится на долю сульфатной серы (Хенниг А., 1976).

В организм животного сера поступает в неорганической форме и в виде органических соединений. Неорганическая сера, т. е. сера сульфатов и сульфитов быстро всасывается у животных с однокамерным желудком. Часть неорганической серы переводится бактериями пищеварительного тракта в форму органических соединений и в этой форме усваивается. У жвачных это обычный путь усвоения серы. Поступившая в организм неорганическая сера быстро выделяется через почки. Таким образом в течение 4 дней удаляется из организма более 90 % сульфатной серы, причем главная масса экскретуруется в первые 24 ч. При этом часть серы выделяется в форме сульфата, а другая – в виде эфира серной кислоты с фенолами. В продуктах выделения идентифицированы различные эфиры сульфатов (фенол-серная кислота, эфиро-серные кислоты). Внутривенная инъекция аминокислот вызывает уменьшение реабсорбции и повышение выделения сульфатной серы почками. Сульфидная сера, образующаяся при распаде серосодержащих аминокислот, на фоне достаточного содержания меди окисляется в крови. Поэтому животные могут переносить относительно большие концентрации сульфидов и выделять их через почки в форме сульфатов.

В организме человека и домашних животных неорганическая сера непосредственно не утилизируется, а превращается в активный сульфат, который либо этерифицируется, либо включается в хондроитин-сульфат и мукополисахариды. Кроме того, по мнению А. Хеннига (1976), представляется возможным превращение сульфатной серы в таурин.

Большая часть серы в пищевом рационе обеспечивается за счет белков молока, мяса и круп. Человек ежедневно с пищей получает 850–930 мг серы. В промышленных районах дополнительным источником серы служит атмосферная двуокись серы. Сера, входящая в состав аминокислот, всасывается быстро и полностью, неорганическая сера из пищевого рациона усваивается хуже. В организме среднего человека содержится 140 г серы. Ее содержание в костной ткани составляет 0,05-0,24 %, мышечной ткани – 0,5-1,1 %, в крови – 1800 мг/л (Эмсли Дж., 1993). Сера в организме животного содержится в волосяном покрове, роговом башмаке копыт, коже (Венедиктов А.М., Дуборезова Т.А., Симонов Г.М. и др., 1992).

Основные количества – 79-84 % всей потребляемой серы – выделяются из организма в виде неорганических сульфатов. Заметную долю среди соединений этого элемента, выделяемых с мочой, составляет также сера,

входящая в состав парных эфиросерных ароматических кислот – 4-7 % (Хенниг А., 1976).

По данным Ю.И. Москалева (1985), баланс серы для среднего условного человека следующий: поступление с пищей и жидкостями – 0,85, с воздухом $(1-4) \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{сут.}^{-1}$; выделение с мочой – 0,8, с фекалиями – 0,14, потом – 0,026, с ногтями и волосами – 0,032, с другими жидкостями – $0,003 \text{ г} \cdot \text{сут.}^{-1}$

4.2.7. Хлор

Жизненно необходимые хлорид-ионы не обладают токсическим действием, в то время как элементарный хлор – высокотоксичный газ, применявшийся в первую мировую войну в качестве отравляющего вещества. Предельно допустимая концентрация газообразного хлора в воздухе 0,001 мг/л.

**А.З. Книжняк, А.С. Берлянд,
Ю.А. Ершов, 2000**

4.2.7.1. Химия и история открытия хлора

Хлор – химический элемент VII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 17 и атомной массой 35,453; относится к семейству галогенов. В природе встречается два стабильных изотопа: ^{35}Cl и ^{37}Cl , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 75,77 и 24,23 %. Искусственно получены семь радиоактивных изотопов: ^{32}Cl , ^{33}Cl , ^{34}Cl , ^{36}Cl , ^{38}Cl , ^{39}Cl и ^{40}Cl с периодом полураспада соответственно 0,31 с, 2,5 с, 1,56 с, $3,1 \cdot 10^5$ лет, 37,3 мин, 55,5 мин и 1,4 мин. ^{36}Cl и ^{38}Cl используются как изотопные индикаторы.

Электронная структура атома хлора: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; ковалентный радиус – 99, ионный: Cl^- – 181, вандерваальсов – 181 пм; сродство атома хлора к электрону 3,65 эВ, энергия ионизации 12,97 эВ; электроотрицательность: по Полингу 3,16, по Оллреду 2,83; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 6,10, по Клементи 6,12, по Фрезе-Фишеру 6,79 (Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А., 1983).

В далекие времена людям были известны такие соединения хлора, как варенная соль NaCl и нашатырь NH_4Cl . Потом наступила очередь знакомства с соляной кислотой HCl , и она находила самые разнообразные применения. Наиболее древние археологические находки – свидетельства использования соли человеком относятся примерно к 3-4 тысячелетию до н. э. А самое древнее описание добычи каменной соли встречается в сочинениях греческого историка Геродота (V в. до н. э.). Геродот описывает добычу каменной соли в Ливии. В оазисе Синах и центре Ливийской пустыни находился знаменитый храм бога Аммона-Ра. Поэтому-то Ливия и именовалась «Ammonia», и первое название каменной соли было «sal ammoniacum». Позднее, начиная примерно с XII в. н. э., это название закрепилось за хлористым аммонием. В «Естественной истории» Плиния Старшего описан метод отделения золота от благородных металлов при прокаливании с солью и глиной. А одно из первых описаний очистки хлористого натрия находим в трудах великого арабского врача и алхимика Джабир ибн-Хайяна. Весьма вероятно, что алхимики сталкивались и с элементарным хлором, т. к. в странах Востока уже в IX, а в Европе в XIII в.

была известна «царская водка» – смесь соляной и азотной кислот. В выпущенной в 1668 г. книге голландца Ван-Гельмонта «Hortus Medicinae» говорится, что при совместном нагревании хлористого аммония и азотной кислоты получается некий газ. Судя по описанию, этот газ очень похож на хлор. Подробно хлор был описан в 1774 г. шведским химиком К. Шееле в его трактате о пиролюзите. Нагревая минерал пиролюзит с соляной кислотой, К. Шееле заметил запах, характерный для царской водки, собрал и исследовал желтоватый газ, порождавший этот запах, и изучил его взаимодействие с некоторыми веществами. К. Шееле первым обнаружил действие хлора на золото и киноварь (в последнем случае образуется сулема) и отбеливающие свойства хлора. Однако только в 1810 г. Х. Дэви установил, что хлор – элемент и назвал его chlorine (от греческого chlōros – желто-зеленый). В 1813 г. Ж.Л. Гей-Люссак предложил для этого элемента новое название хлор (Скундин А.М., 1977).

Хлор является химически активным элементом. В соединениях проявляет валентность -1 , $+1$, $+3$, $+4$, $+5$ и $+7$, наиболее устойчив из них в валентных состояниях -1 и $+7$. Непосредственно соединяется почти со всеми металлами и с неметаллами, образуя соответствующие хлориды, вступает в реакцию со многими соединениями, замещает водород в предельных углеводородах и присоединяется к ненасыщенным соединениям. Хлор вытесняет бром и иод из их соединений с водородом и металлами. Щелочные металлы в присутствии следов влаги взаимодействуют с хлором с воспламенением, большинство металлов реагируют с хлором при нагревании. Фосфор восстанавливается в атмосфере хлора, образуя PCl_3 , а при дальнейшем хлорировании – PCl_5 ; сера с хлором при нагревании дает S_2Cl_2 , SCl_2 и другие соединения с общей формулой S_nCl_m . Мышьяк, сурьма, висмут, стронций, теллур энергично взаимодействуют с хлором. Смесь хлора с водородом горит бесцветным или желто-зеленым пламенем с образованием хлористого водорода. С кислородом хлор образует окислы: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 , а также гипохлориты, хлориты, хлораты и перхлораты. Хлор в воде гидролизуется, образуя хлорноватистую и соляную кислоты. При взаимодействии хлора с аммиаком образуется треххлористый азот. При хлорировании органических соединений хлор либо замещает водород, либо присоединяется по кратным связям, образуя различные хлорсодержащие органические соединения (Якименко Л.М., 1978).

4.2.7.2. Распространение хлора в природе

Содержание хлора в земной коре составляет $4,5 \cdot 10^{-2}$ %. Вследствие высокой реакционной способности хлор в элементарном состоянии встречается только в вулканических газах. В связанном виде он находится в горных породах, в морской, речной и озерной водах, в растительных и животных организмах. Основные особенности геохимии хлора четко выявляются при анализе его кларков концентраций (рис. 68; Перельман А.И., 1972).

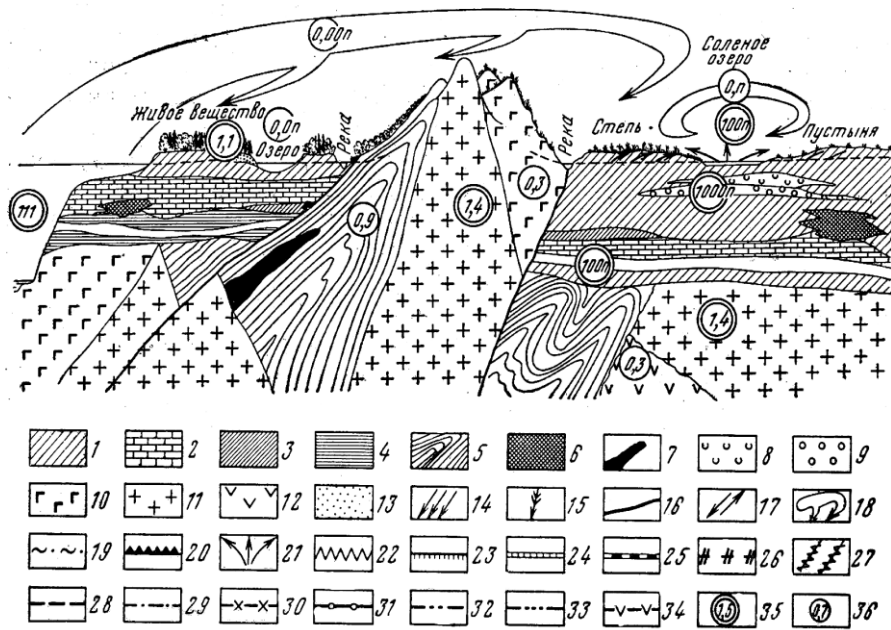


Рис. 68. Геохимия хлора в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислое выщелачивание; 15 – сернокислое выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. Кларки концентрации: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

В ультраосновных изверженных породах земной коры и верхней мантии хлора содержится 0,3 %, основных – 0,3, средних – 0,6, кислых – 1,4 %. Ниже приведены данные А.П. Виноградова (1959) по распространенности хлора в природных объектах:

Объект	Содержание хлора, %
Кристаллические породы	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Осадочные (глины) породы	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Атмосфера	$n \cdot 10^{-9}$
Осадки атмосферы	$9 \cdot 10^{-3}$
Морские воды	1,90
Речные воды	$2 \cdot 10^{-3}$
Растения суши	$3 \cdot 10^{-1}$

Связанный хлор является составной частью 97 минералов, главные из них галит NaCl, сильвин KCl, сильвинит KCl·NaCl, карналлит KCl·MgCl₂·6H₂O, каинит KCl·MgSO₄·3H₂O, бишофит MgCl₂·6H₂O, тахгидрит CaCl₂·2MgCl₂·12H₂O. Реже встречаются также хлориды тяжелых металлов, прежде всего в форме двойных соединений, таких, как атакамит 3Cu(OH)₂·CuCl₂ (Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А., 1983).

Для хлора в зоне гипергенеза не характерны физико-химические барьеры, он очень энергичный водный мигрант. Только в сухом климате хлор

накапливается на испарительном барьере. Его распределение в биосфере характеризуется ясно выраженной аккумуляцией в воде Мирового океана, в которой в форме растворенных ионов Cl^- содержится преобладающая часть массы элемента.

В результате работы воды, разрушавшей горные породы и вымывавшей из них все растворимые составные части на протяжении миллионов лет, соединения хлора скапливались в морях. Общее содержание сухого вещества организмов, находящихся в морской и океанической водах, составляет около 3,4 %, а связанного в нем хлора около 1,9 %. В речной воде концентрация связанного хлора колеблется от 2 до 600 мг/л. Постепенное усыхание морей привело к образованию во многих местах земного шара мощных залежей каменной соли (галита), которая служит основным сырьем для получения хлора и его соединений (Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А., 1983).

В гумидные ландшафты хлор поступает из горных пород и с атмосферными осадками. В биологическом круговороте и на физико-химических барьерах он не задерживается и с речным стоком выносится в моря. Реки и озера таких районов бедны хлором, коэффициент его водной миграции равен $n \cdot 10 - n \cdot 100$. Обогащение ландшафта хлором здесь возможно в результате его привноса атмосферными осадками с близлежащих морей. Однако большинство гумидных ландшафтов бедно хлором, воды им не насыщены, минералы не образуются. В аридных ландшафтах хлор нередко является ведущим элементом. Большую роль в его миграции играет ветер, переносящий соленую пыль с солончаков, а также акваторий морей и соленых озер. Огромен вынос хлора с поверхности Каспийского моря, сухого русла Узбой и других засоленных территорий. Хлор участвует в испарительной концентрации и накапливается в озерах и грунтовых водах степей и пустынь. При энергичном испарении (особенно в пустынях) он выходит на первое место среди анионов, воды приобретают хлоридный и хлоридно-сульфатный состав (до 100 г/л Cl^-). В депрессиях рельефа образуются солончаки. В этих условиях растут солянки, поглощающие хлор, он преобладает в водах, в воздухе много соленой пыли. Это, как правило, хлорно-натриевые ландшафты. Круговорот хлора в аридных зонах часто не замкнут, он не возвращается в океан, а накапливается в местных конечных водоемах стока типа Аральского и Каспийского морей, озер Балхаш и Алакуль (Перельман А.И., 1989).

По данным В.В. Добровольского (1998), на протяжении года из океана в атмосферу поступает $2,4 \cdot 10^9$ т хлора (с учетом сухих осадков), а возвращается с осадками и в форме сухих осадков $2,2 \cdot 10^9$ т. Разница в $0,2 \cdot 10^9$ т/год обязана переносу с воздушными массами на сушу и выпадению там соединений этого элемента. Таким образом, значительная масса Cl^- циркулирует в системе суша–океан–суша.

По подсчетам В.В. Добровольского (1998), в живом веществе суши находится $5 \cdot 10^9$ т, в биомассе фитосинтетиков – $0,17 \cdot 10^9$ т хлора. Концентрация рассматриваемого элемента в неживом органическом веществе педосферы и гумусе примерно равна 0,01 %, следовательно, масса хлора в педосфере составляет около $0,3 \cdot 10^9$ т.

В биологический круговорот на суше захватывается около $0,34 \cdot 10^9$ т/год хлора. В морской воде его концентрация значительно выше и он составляет

около 3 % сухой массы организмов. На протяжении года биота Мирового океана вовлекает в круговорот примерно $4,4 \cdot 10^9$ т хлора, т. е. на порядок больше, чем на суше. Важной чертой биосферной геохимии хлора является его сильно выраженная талассофильность, результатом которой является превышение массы биологического круговорота в океане над массой биологического круговорота на суше (Добровольский В.В., 1998).

Если в биосфере хлор концентрируется, то в ноосфере дело обстоит наоборот: он рассеивается. Ежегодно в мире добывают миллиарды тонн хлора. Важнейшие месторождения соединений, содержащих этот элемент, – залежи поваренной и калийной солей. Хлор добывается также из подземных рассолов, морской воды. В отличие от земной коры, в ноосфере важную роль играют неионные связи этого элемента, характерные для хлорорганических продуктов, растворителей и ядохимикатов. Известен и свободный хлор. В продуктах питания и водах большинства ландшафтов этого элемента мало и человечество издавна восполняет его дефицит потреблением поваренной соли. Во многих странах скорее можно говорить об избытке хлора, т. к. исторически сложившиеся нормы потребления пищевой соли не всегда оптимальны и благоприятствуют возникновению гипертонии. Дефицит хлора в природных условиях у растений неизвестен, но животные испытывают его недостаток. В кормах домашних животных NaCl часто дефицитен, в связи с чем в животноводстве его вводят в подкормку. При неправильном орошении сухих степей и пустынь возникает вторичное засоление. Технофильность хлора высокая – $3 \cdot 10^{10}$ т/год (Перельман А.И., 1989).

Кларк хлора в почве равен 0,01 %. Его содержание колеблется от 1-10 мг/кг в почвах гумидных областей до нескольких процентов в засоленных почвах. Так, по данным А.И. Мамытова (1953), в 0-20 см слое почв Тянь-Шаня содержалось 0,013 % хлора. Согласно К.К. Бергеру и П.Ф. Пратту (1965), количество хлора в аллювиальных почвах Индии изменялось от 0,06 до 0,91 %. По их же сведениям, в почвах штата Висконсин его содержится от 0 до 83 кг/га: в среднем в слое 0-15 см – 38, в слое 15-30 см – 26 и в слое 30-45 см – 13 кг/га. Почвы сухих районов, где вымывание меньше, а концентрация солей выше, обычно содержат больше хлора, чем почвы влажных районов.

На основании анализа литературных данных, в почвах мы выделяем следующие формы хлора: 1) хлор в составе почвенных минералов; 2) хлор, удерживаемый в почве в виде обменного аниона; 3) хлор, присутствующий в почвенном растворе; 4) хлор, входящий в состав органических соединений.

Ионы хлора Cl^- имеют тот же заряд и почти такой же размер, что и гидроксильные ионы, поэтому хлор замещает гидроксильные ионы в минеральных структурах. Значительные количества хлора связаны с органическим веществом. Как правило, органогенные почвы имеют повышенную плотность положительных зарядов, что позволяет им удерживать хлорид-ионы в виде обменного аниона. Атомы хлора всегда располагаются на краевых плоскостях органических соединений, но никогда не находятся в середине цепи, поскольку хлор образует только одну ковалентную связь. Хлориды – это легко-растворимые соединения. Повышенная растворимость объясняет легкость, с которой хлор вымывается из хорошо дренированных почв влажных районов. Почвы, которые содержат растворимые соли, обычно имеют большое коли-

чество хлоридов в растворе. Такие соединения очень подвижны, они передвигаются вниз во время дождя и вверх – при испарении воды с поверхности почвы. Движение воды вверх сопровождается образованием засоленных почв в засушливых районах. При испарении на поверхности почвы остается достаточное количество солей (включая хлориды), которые образуют белые корки в засушливые периоды. В природной обстановке хлориды в значительных количествах накапливаются только в засоленных почвах, преимущественно в регионах с аридным климатом (Томпсон Л.М., Трой Ф.Р., 1982).

По данным Т.Л. Быстрицкой (1987), содержание аниона хлора в почвенном растворе солонцевато-слитых черноземов Ставрополья колеблется в пределах 1,40-10,0 мг-экв./л.

Одним из основных источников поступления хлора в почву являются осадки в виде дождя и снега. По данным Э. Рассела (1955), количество хлора, приносимого с дождем в условиях Англии, равняется в среднем 18,2 кг/га в год и колеблется от 11,66 до 27,63 кг/га, и приходится в основном на зимние месяцы. Ближе к морю количество хлора, поступающего с атмосферными осадками, значительно возрастает.

4.2.7.3.. Значение хлора в жизни растений

В 1853 г. А. Pollak впервые обнаружил хлор в растениях. Наш соотечественник А.С. Фаминцын в своей фундаментальной монографии «Обмен веществ и превращение энергии в растениях», изданной в 1883 г., привел результаты исследований европейских ученых по количественному содержанию этого элемента в растениях. Растения, принадлежащие к различным ботаническим семействам, содержат неодинаковое количество хлора: от тысячных долей до целых процентов. Так, в растениях, принадлежащие к семейству злаковых, его количество равно 10-20 мг/г сухого вещества, тогда как в листьях табака – 0,2-10 мг/г. Как правило, молодые растения богаче хлором, чем старые. Много хлора содержат галофиты, т. е. растения, произрастающие на засоленных землях. Разумеется, на количество хлора в растениях сильное влияние оказывают условия внешней среды (Петербургский А.В., 1981). К. Schmalfuss и J. Reinike (1960) наблюдали увеличение содержания хлора в шпинате при повышении доз хлорсодержащих удобрений. По данным опытов К. Mengel (1960), рапс содержал хлора в десять раз больше при удобрении его хлористым калием в сравнении с применением сульфата калия. Органы одного и того же растения также содержат разное количество этого элемента. По его данным, в семенах злаковых культур хлора содержится 0,02-0,07 %, клубнях картофеля – 0,13, корнеплодах сахарной свеклы – 0,75, листьях табака – 1,15, стеблях подсолнечника – до 1,0, соломе зерновых культур – 0,1-0,9 %. Этот элемент больше накапливается в корнях, стеблях и корешках, чем в листьях (цит. по: Петербургский А.В., 1981).

Поведение хлор-иона в растительном организме дает основание полагать, что этот элемент не является балластом и его неодинаковое содержание в различных органах растения нельзя считать случайным (Петербургский А.В., 1964).

Хлор имеет важное физиологическое значение и содержится в живых организмах в виде соляной кислоты, ее солей, среди которых наиболее

распространен хлорид натрия, а также разнообразных хлорорганических соединений. Средняя концентрация хлора в массе живого вещества суши в пересчете на сухую массу равна 0,2 %, в фитомассе океана значительно выше – около 1 % (Боуэн Х., 1966).

Источниками доступного хлора в почве могут быть осадки, если хлор имеется в воздухе, морские брызги, почвенные минералы, минеральные удобрения, навоз и растительные остатки. Хлор поступает в растение с транспирационным током в виде аниона и сосредотачивается, главным образом, в клеточном соке. Как показали исследования М.Н. Гончарика (1968), хлор в организме растений не встречается в каких либо прочных соединениях, а находится в ионной форме и только в небольшой своей части находится в непрочной адсорбированной связи с протоплазмой клетки.

Заслуживает внимания тот факт, что хлор-ионы легко поглощаются растениями не только через корневую систему, но и через листья. Так, кукуруза, фасоль и тыква, росшие в условиях искусственно созданного дефицита хлора, поглощали его из воздуха. Хлор поступает в листья в газообразной форме через устьица. Из старых листьев он перемещается в корни. Однако практическая необходимость во внекорневых подкормках растений хлорсодержащими веществами вряд ли когда-либо возникает, т. к. через корневую систему нередко поступает в растение более чем достаточно хлора, а преобладающая во всем мире хлоридная форма калийных удобрений позволяет попутно обеспечивать этим элементом те культуры, которые отзываются на него положительно.

Хлором, как важным для растений элементом питания, интересуются еще с 1856 г. В 1862 г. было установлено положительное влияние хлора на ряд растений (Бергер К.К., Пратт П.Ф., 1965). М.Я.Школьник (1974) обобщил результаты исследований этого вопроса и опубликовал приводимую далее сводку. В 1923 г. Б.С. Келлер обнаружил, что галофиты предпочитают хлористый натрий всем другим солям натрия и на этом основании было высказано предположение о стимулирующем действии на эти растения не только натрия, но и хлора. Позже С.В. Lipman (1938) установил положительную реакцию на этот элемент растений из семейства *Chenopodiaceae*. L.B. Wilson (1933) и A.R. Naas (1945) в полевых опытах отметили повышение урожая табака в результате внесения хлорсодержащих удобрений. Хлор повысил урожай гречихи и гороха, росших на питательных растворах (Lipman С.В., 1958). С.М. Johson, P.R. Stout и Т.С. Broyer (1957), работая с питательными растворами, установили отзывчивость на хлор у салата, томатов, кочанной капусты, моркови, сахарной свеклы, ячменя, гречихи, кукурузы и фасоли. Особенно чувствительным к его недостатку оказался салат, а наименее чувствительной – тыква. Получены данные о положительном влиянии хлора на рост, развитие и продуктивность свеклы, сельдерея, шпината и хлопчатника (Школьник М.Я., 1974). Younts S.E., Musgrove R.B. (1958), применившие хлористый калий, получили доказательства возможного существования критического уровня хлора для кукурузы. По данным A. Ulrich, D. Ririe, F.J. Hill и др. (1959), в черешках вполне развитых листьев сахарной свеклы, испытывавшей недостаток хлора, содержание его составляло от 0,04 до 0,10 %. Во взрослых листьях картофеля, имевших симптомы недостаточности, содержа-

лось от 0,10 до 0,21 % хлора (Gausman H.W., Estes F.O., Burs A., 1959). В опыте F.M. Eaton (1942) внесение 3 мг-экв. хлора на 1 л питательного раствора улучшило рост хлопчатника на 80 % и томатов на 35 %. Доза хлора 2-5 мг-экв./л обеспечивала оптимальный рост столовой свеклы (Raleigh G.J., 1948), а для лимской фасоли оптимальной была доза 4 мг-экв./л питательного раствора (Kretschmer A.E., Toth S.J., Bear F.E., 1953).

Симптомы его недостатка проявляются в виде увядания, хлороза, некроза и бронзоватости листьев. А.К. Ulrich и К. Ohki в 1956 г. обнаружили недостаточность хлора у сахарной свеклы. На листовых пластинках средних листьев растений, не получивших хлор, наблюдался межжилковый пятнистый хлороз, напоминающий признаки магниевой недостаточности, который можно было заметить только в отраженном свете. Кроме того, у пораженных растений наблюдалось утолщение вторичных корешков. При корневой подкормке растений хлором из расчета 6,7-20 мг-экв./л эти симптомы исчезали.

М.Я. Школьник (1974) приводит данные о необходимости хлора для Lemna minor, культивируемой в нитратной среде. Наблюдения, проведенные на 12-й день вегетирования, показали, что без хлора такие растения плохо развивались, корни их были укороченными, тонкими и малопигментированными.

Имеются данные о необходимости хлора для нормального развития низших растений, в частности диатомовых водорослей (Эйстер К., Браун Т., Таннер Г., 1962). Данные, приведенные в таблице 19 (Томсон Л.М. и Трой Ф.Р., 1982), убедительно показывают, что хлор полезен для растений.

Хлор встречается в довольно большом количестве, поэтому он чаще бывает в избытке, чем в дефиците. У всех растений избыток хлора вызывает уменьшение размеров листьев и замедление роста. У многих растений явное замедление роста не сопровождалось специфическими изменениями листьев, однако у некоторых на листьях появлялись ожоги кончиков и краев, бронзоватость, преждевременное пожелтение, а иногда хлороз. По данным Л.М. Томпсона и Ф.Р. Трой (1982), избыток хлора может вызывать водянистость клубней картофеля или снижать качество табака. Часто во избежание таких проблем вместо хлористого калия в качестве удобрения используют сульфат калия. Помимо картофеля и табака, чувствительными к хлору являются лен, бобы и огурцы. При возделывании этих культур следует применять по возможности не содержащие хлор удобрения. Нечувствительны к хлору свекла и шпинат (Рюбензам Э., Рауэ К., 1969).

Таблица 19. Опытные данные, показывающие полезность хлора для растений

Культура	Урожай без хлора (в % к урожаю с хлором)
Салат	30
Томаты	35
Капуста	42
Сахарная свекла	49
Клевер подзимний	50
Люцерна	68

Хлор в форме хлорид-аниона участвует в регуляции тургора у растений и в создании осмотического потенциала. Анион Cl^- участвует в обеспечении электронейтральности клеток. По мнению Г.А. Дмитриевой и П.С. Беликова (1985), перемещаясь в замыкающие клетки устьиц вслед за калием, он способствует сохранению в этих клетках их электрического потенциала. Повышая оводненность тканей, анионы хлора создают благоприятную среду для действия протолитических ферментов, обеспечивают ионные потоки через клеточные мембраны. Хлорид-ион имеет оптимальный радиус для проникновения через мембрану клеток. Именно этим объясняется его участие в создании определенного осмотического давления и регуляции водносолевого обмена (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000). Хлор участвует в энергетическом обмене у растений, активируя как окислительное фосфорилирование, так и фотофосфорилирование. Он необходим для активации и выделения кислорода в процессе фотосинтеза изолированными хлоропластами. В пользу участия хлора в фотосинтезе свидетельствует также открытый К. Эйстером, Т. Брауном и Г. Таннером (1962) факт его необходимости при автотрофном питании хлореллы и почти полной ненужности при гетеротрофном. Д. Арнон (1962) отводит иону хлора роль активатора цитохрома в процессе фотосинтетического фосфорилирования. Хлор положительно влияет на поглощение кислорода корнями, что важно для нормального хода процессов окисления углеводов при дыхании. М.Я. Школьник (1974) приводит данные в пользу причастности хлора к азотному обмену растений: под влиянием хлорид-анионов ускоряется включение минеральных форм азота в органические соединения и биосинтез аминокислот.

Хлор необходим растениям лишь в очень небольших количествах. При его избытке наблюдается хлорный токсикоз, который у чувствительных к этому элементу культур вызывает ожог листьев. Избыток хлора нарушает обмен веществ в растениях, в частности ухудшает углеводный обмен, тормозя превращение простых углеводов в ди- и полисахариды, о чем свидетельствуют повышение содержания моносахаров и низкий уровень сахарозы в листьях. Повышенное поступление хлора в растение снижает содержание белкового азота в листьях. Его избыток, наряду с угнетением синтеза белков, тормозит и синтез аминокислот (Мосолов И.В., 1979).

В условиях повышенной концентрации хлора в питательной среде у растений возрастает интенсивность дыхания (Рогалев И.У., Очкина М.Д., 1975). По мнению М.Н. Гончарика (1968), это отрицательно сказывается на их жизнедеятельности, поскольку способствует большему расходу органического вещества при пониженном уровне фотосинтеза.

Г.Я. Ринькис, Х.К. Рамане, Г.В. Паэгле и др. (1989) полагают, что вредное действие хлора связано с его накоплением в тканях сосудов ксилемы в токсических концентрациях, что вызывает отмирание этих тканей. Одновременно резко уменьшаются также транспирация и поглощение кальция.

Необходимо отметить, что различные виды растений по-разному реагируют на перенасыщение хлором. Плодовые культуры являются хлорофобными, хотя у древесных видов повреждения появляются только при высокой его концентрации в почвенном растворе. Большинство полевых культур очень чувствительны к хлору. В засушливых условиях избыток

хлора ведет к значительному повышению концентрации солей в почве и, таким образом, является одной из причин повреждения растений.

4.2.7.4. Хлор в организме человека и животных

В организме животных хлор находится в виде солей натрия, калия, магния, кальция и в ионной форме. При недостатке в рационе хлора уменьшается содержание его в тканях, жидкостях организма и значительно сокращается выделение его с мочой и потом, понижается выделение соляной кислоты в желудок, что приводит к ослаблению переваривающей силы желудочного сока.

Ионы хлора необходимы для выработки соляной кислоты. фермент пепсин в желудочном соке проявляет свою максимальную активность только в кислой среде. Соли хлора хорошо растворяются и почти полностью всасываются в тонком отделе кишечника. Потребность животных в хлоре обеспечивают скармливанием поваренной соли. Главное депо хлора – кожа, где его может отложиться до 60 %. В теле коровы находится до 300-400 г хлора. Содержание этого элемента в крови постоянное (Венедиктов А.М., Дуборезова Т.А., Симонов Г.А. и др., 1992).

Хлор может поступать в организм через органы пищеварения, дыхания и кожные покровы. Всасывается он очень быстро. Всосавшийся хлор распределяется в организме относительно равномерно. Из всосавшегося хлора 84 % депонируется в мягких тканях и 16 % в скелете (Василенко И.Я., 1990). По данным Дж. Эмсли (1993), в организме среднего человека содержится 95 г хлора, в мышечной ткани – 0,20-0,52 %, костной ткани – 0,09 %; в крови – 2890 мг/л.

Выведение хлора из организма происходит главным образом через почки. Значительное количество этого элемента выделяется с потом. При концентрации 120 мг/100 мл пота суточное выделение хлора у взрослых составляет 0,78 г. Для детей до 1 года эта величина равна 30 мг. Биологический период полувыведения для хлора составляет 7–15 сут. (Москалев Ю.И., 1985).

4.3. Микроэлементы

4.3.1. Бор

Бор необходим растениям в течение всего вегетационного периода. Исключение бора из питательной среды в любой фазе роста растения приводит к его заболеванию.

П.И. Анспок, 1990

Изучение физиологической роли бора связано с необходимостью выяснения его участия в росте и развитии растений. Установление взаимосвязи между поступлением бора в различные виды растений и его превращением позволит создать оптимальные условия питания бором в процессе роста и развития растений.

А.П. Кибаленко, 1973

4.3.1.1. Химия и история открытия бора

Бор – химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 5 и атомной массой 10,811; типичный неметалл. В природе встречается два стабильных изотопа: ^{10}B и ^{11}B , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 19 и 81 %. Кроме того, известны искусственно полученные радиоактивные изотопы с массовыми числами 8, 12, 13.

Электронная структура атома бора: $1s^2 2s^2 2p^1$; атомный радиус 831, ковалентный – 88, ионный: B^{3+} – 23, вандерваальсов – 208 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,04, по Оллреду 2,01; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,60, по Клементи 2,42, по Фрезе-Фишеру 2,27 (Эмсли Дж., 1993).

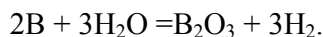
С одним из соединений бора человечество знакомо более тысячи лет. Это бора – натриевая соль тетраборной кислоты $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Известно, что еще в VIII в. н. э. это белое кристаллическое вещество применяли для пайки металлов. Бурой пользовались алхимики; как и сама алхимия, термин «бура» пришел в Европу с Востока. Известно, что много веков назад словом «борак» арабы обозначали многие соли и другие кристаллические вещества белого цвета. По мере того, как прояснялась химическая природа веществ, понятие «борак» становилось все уже, и в конце концов его стали употреблять применительно только к одному веществу – буре. От арабского «борак» происходит латинское название буры – *borax*. За бурой пришла очередь борной кислоты. Ее впервые в 1702 г. приготовил голландский врач В. Гомберг, нагревая буру с серной кислотой. В медицине она получила название «успокоительная соль Гомберга». В 1747 г. французский химик Т. Барон первым пытался установить состав буры. Он нашел, что это давно известное вещество содержит соль Гомберга и соду. Интересно, что у нас в стране в начале XIX в. (1810-1815 гг.) этот элемент называли на русский манер бурием и буротвором. Лишь в 1815 г. известный химик В.М. Севергин ввел в русскую научную литературу нынешнее имя элемента «бор». В предыстории открытия бора далее следует упомянуть шведского химика Т. Бергмана. Тот заявил, что соль Гомберга, скорее всего, не соль, а вещество, более напоминающее кислоту. По сути, он и ввел назва-

ние борная кислота. Термин «борный радикал» содержался в составленной А. Лавуазье «Таблице простых тел». Под ним подразумевался оксид бора. Но понадобилось 20 лет, чтобы состоялось открытие нового химического элемента – бора. У открытия оказалось несколько авторов: с одной стороны, французы Л. Тенар и Ж. Гей-Люссак, с другой – англичанин Г. Дэви. Они дали новому элементу названия соответственно «бор» и «бораций». Метод получения в обоих случаях был один и тот же: восстановление борной кислоты металлическим калием. Это был уникальный случай, когда новый химический элемент был независимо открыт разными исследователями на протяжении десяти дней. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар выступили с заявлением о своем открытии 21 июня 1808 г., тогда как Г. Дэви объявил об открытии бора 30 июня. Очевидно, что приоритет французских химиков в данном случае носит эфемерный характер, тем более что именно предшествующее открытие Г. Дэви (получение элементарного калия) дало ключ к выделению свободного бора (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Бор возглавляет III группу периодической системы, и Д.И. Менделеев считал его для этой группы элементом «типическим». Тем не менее, свойства бора очень сильно отличаются от свойств его более тяжелых аналогов. Химические и физические свойства бора (простого вещества) и сложных соединений, в состав которых он входит, сближают его больше не с алюминием – его тяжелым аналогом, а с кремнием, расположенным в периодической системе по диагонали к бору. Здесь действует, таким образом, правило диагонали: наблюдается близкая аналогия в свойствах простых и сложных соединений бора, имеющего меньшие размеры атома, но и меньшую степень окисления (+3), и кремния, имеющего большие размеры, но и большую степень окисления (+4). Другой особенностью бора является то, что он находится в левой вершине «треугольника неметаллов» периодической системы. Его соседи слева и снизу – бериллий и алюминий – обладают уже металлическими свойствами, и только сосед справа – углерод – неметалл. Наконец, бор является электродефицитным элементом, и с этой его особенностью связаны многие необычные свойства борсодержащих соединений: их валентная ненасыщенность, склонность к реакциям присоединения, образованию полимерных соединений с мостиковыми связями. Будучи неметаллом, бор склонен образовывать прежде всего ковалентные связи, поэтому эффективный заряд на атоме бора по абсолютной величине всегда существенно меньше, чем 3^+ и 3^- , хотя в большинстве его соединений степень окисления бора составляет +3 или -3. Действительно, плотность положительного заряда на ионах B^{3+} и отрицательного на ионе B^{3-} была бы слишком велика для того, чтобы такого рода ионные соединения были стабильны. Поэтому даже в наиболее ионных соединениях бора, как правило, химическая связь наряду с ионной составляющей содержит ковалентную компоненту. В.И. Спицын и Л.И. Мартыненко (1991) считают одной из причин малого вклада ионных сил в образование соединений бора большую прочность электронной оболочки атома бора, его несклонность терять электроны, т. е. его неметаллический характер.

Химически бор при обычных условиях довольно инертен; взаимодействует активно лишь с фтором. С повышением температуры активность

бора возрастает, и он соединяется с кислородом, серой и галогенами. При нагревании на воздухе до 700°C бор горит красноватым пламенем, образуя борный ангидрид B_2O_3 . При нагревании выше 900°C бор с азотом образует нитрид бора BN, при нагревании с углем – карбид бора B_4C , с металлами – бориды. С водородом бор заметно не реагирует; его гидриды (бороводороды) получают косвенным путем. При температуре красного каления бор взаимодействует с водяным паром:



В кислотах бор при обычной температуре не растворяется, кроме концентрированной азотной кислоты, которая окисляет его до борной кислоты H_3BO_3 . Элемент медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием боратов (Василевский В.Л., 1970).

4.3.1.2. Распространение бора в природе

Бор относится к числу рассеянных в природе микроэлементов и в небольших количествах встречается повсеместно (рис. 69; Перельман А.И., 1972). Он содержится в вулканических извержениях, осадочных породах, артезианских и морских водах, почвах и входит в состав растительных и животных организмов. В почвах и почвообразующих породах бор встречается в составе многочисленных минералов. Кларк его в земной коре равен $3 \cdot 10^{-3} \%$, почве – $5 \cdot 10^{-4}$, морской воде – $5 \cdot 10^{-4}$, растениях – $1 \cdot 10^{-4}$, животных – $1 \cdot 10^{-5} \%$ (Виноградов А.П., 1957). Соединения бора обладают высокой летучестью. На земной поверхности он мигрирует и концентрируется в остаточных рассолах озер и морей, образуя боратные месторождения. Этот элемент концентрируется в магматических расплавах пневматолитов и в газовой фазе пневматитов, входит в состав минералов (Александров С.М., Барсуков В.Л., Щербина В.В., 1968; Сеничкина М.Г., Абашева Н.Е., 1986). Несмотря на то, что известно больше 80 собственных минералов бора, в «чужих» минералах он почти не встречается. Почти во всех минералах бор связан с кислородом. Главные минералы бора: бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, разорит $Na_2O_4O_7 \cdot 4H_2O$, колеманит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, борокальцит $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, боронатрокальцит $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$, борацит $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$, индермит $Mg_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$, гидрборацит $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$, фракландит $Na_2CaB_6O_{11} \cdot 7H_2O$, боромагнезит $2Mg_5B_4O_{11} \cdot 3H_2O$, ашарит $3Mg_2B_2O_5 \cdot 2H_2O$, пинноит $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$, лардереллит $(NH_4)_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$, лагонит $2FeB_3O_6 \cdot 3H_2O$, сульфоборит $2Mg_2B_2O_5 \cdot 2MgSO_4 \cdot 9H_2O$, люнебургит $MgB_2O_4 \cdot 2MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ и сингалит $MgAlBO_4$. Радикал борной кислоты встречается в соединении с кремниевой кислотой, например, в виде датолита $CaB-SiO_4(OH)$ и аксинита $Ca_3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$, а также в турмалинах, которые, по мнению Г. Реми (1972), являются изоморфными смесями боратов и силикатов.

Бор характеризуется специфическими особенностями связи с минералами. Среди первичных минералов наибольшее влияние на уровень содержания бора оказывает присутствие турмалина. Это устойчивый минерал, который может длительно сохраняться при выветривании и почвообразовании в составе песчаных фракций. Второй максимум накопления приходится на тонкодисперсные фракции. Фиксация бора глинистыми минералами определяется особенностями их кристаллохимии. Наилучший

депонент бора – иллит. Поглощение им элемента из водного раствора интенсивно протекает в интервале pH 5,0–8,5, т. е. при той реакции среды, которая охватывает почти полностью диапазон активности протона в почвенных растворах. Прочная фиксация бора в кристаллической решетке иллита возможна в результате внедрения бора в тетраэдры иллитовой структуры и замещения в них алюминия (Гардер Г., 1965).

По мнению Г.В. Мотузовой (1999), внедрение бора в структуру иллита происходит при образовании морских осадков. При высоком среднем содержании элемента в осадочных породах (от 85 до 120 мг/кг) глины морского происхождения содержат до нескольких сот мг/кг элемента, а соленосные глины – до 1500–2200 мг/кг. Поскольку фиксация бора глинистыми минералами, прежде всего иллитами, связана с повышенной засоленностью морских бассейнов, бор считают показателем древнего морского происхождения пород (Гардер Г., 1965).

Бор входит в состав многих изверженных и осадочных пород. По данным С.А. Барбера (1988), основные породы содержат этого элемента 1-5 мг/кг, кислые – 3-10, метаморфизированные – 5-12, а осадочные породы морского происхождения – более 500 мг/кг. По мнению М.Я. Школьника (1939), сравнительно высокому содержанию бора осадочные породы обязаны морской воде, которая отличается повышенным содержанием этого элемента.

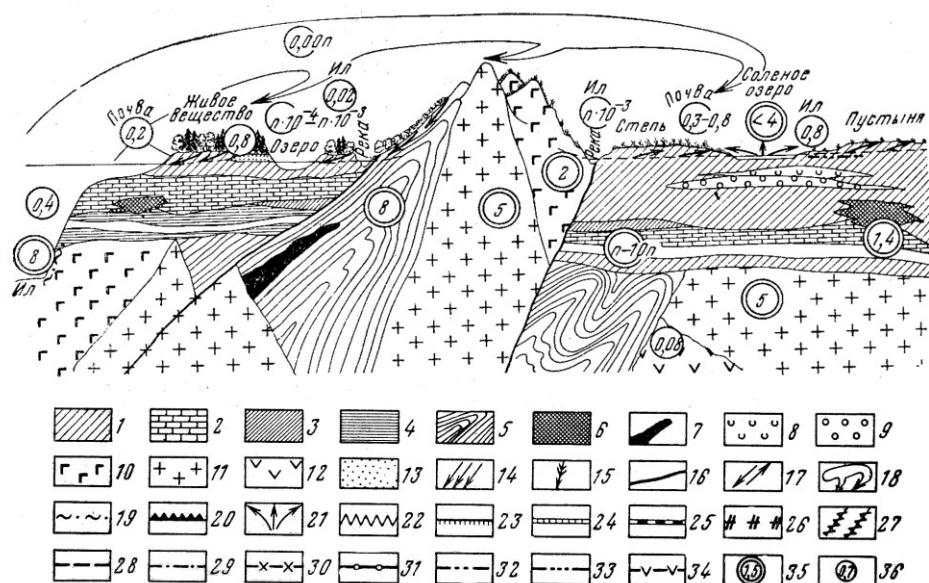


Рис. 69. Геохимия бора в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислое выщелачивание; 15 – сернокислое выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. Кларки концентрации: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

Соединения бора найдены в нефтяных водах, горячих источниках, вулканических и сопочных грядях, в почвах. Гумидные ландшафты, как правило, бедны бором. В грунтовых, речных и озерных водах степей и пустынь содержание бора повышено, он накапливается при испарении, мигрирует главным образом в виде анионов полиборных кислот, которые образуют труднорастворимые кальциевые и магниевые соли. Поэтому наиболее благоприятные условия для миграции бора складываются в содовых водах, бедных кальцием и магнием. В сухих степях и пустынях известны ландшафты, богатые бором, а также районы соленосных толщ, современного и древнего вулканизма и ареалы с маловыветрелыми почвами (Барбер С.А., 1988). Почвы здесь обогащены бором, его много в соляных озерах и солончаках. Так образуются экзогенные месторождения бора. Они формировались и в прошлые геологические периоды. Технофильность бора равна $6 \cdot 10^7$ (Перельман А.И., 1989).

Геохимически бор включается в одну группу с иодом и бромом. Эта группа, близкая к сере и хлору, наряду с высокой биофильностью отличается интенсивной галогеохимической миграцией. В условиях коры выветривания и почвообразования бор, иод и бром относятся к элементам группы почвенных галофилов.

Основные черты геохимии бора следующие:

1. В гипергенных условиях хорошо растворимы только бораты щелочных металлов, а кальций и магний образуют с бором относительно малорастворимые соединения; кальций и магний нужно рассматривать как осадители бора.

2. Низкая растворимость борных соединений кальция и магния ограничивает миграционную способность бора в условиях земной поверхности.

3. Бор также хорошо осаждается с некоторыми соединениями алюминия, железа, марганца.

4. Бор подвижен в кислой и особенно щелочной среде, поэтому аккумуляция его приурочена к зонам распространения кислых и щелочных вод и к области их соприкосновения с сульфатными и хлоридными водами, несущими ионы кальция и магния.

5. Рассеянный в породах бор водами сульфатного и хлоридного типов уносится также в Мировой океан.

6. С процессом испарения морской воды связаны концентрации бора, представленные боратами магния. В повышении содержания бора в почвах ряда приморских областей значительную роль играют, по-видимому, процессы импัลверизации с моря и остатки солей трансгрессий.

Геохимический цикл бора представлен на рисунке 70 (Ковальский В.В., Андрианова Г.А., 1970).

Общее содержание бора в почвах в большинстве случаев колеблется от 1 до 270 мг/кг, составляя в среднем 20-50 мг/кг. В песчаных разновидностях бора мало, а в глинистых и органических гораздо больше.

А.П. Виноградов (1957) различает две почвенные области: 1) с обычным содержанием бора в почвах – древние равнины; 2) геосинклинальные, области недавнего вулканизма с почвами, богатыми бором.



Рис. 70. Геохимический цикл бора

Области с борным засолением – Великая пустыня США, штаты Калифорния, Невада, Орегон с болотами и высыхающими озерами. Это области сероземов и красных земель пустынь. Сюда же относится южноамериканская геосинклиналь (Кордильеры) – пустыни Атаками и Тарапака, некоторые области Средней Азии, Иран, Турция, Италия (Тоскана). На территории бывшего СССР наиболее богаты бором засоленные почвы юга, солонцы и солончаки степей, и полупустынь. Затем идут черноземы и каштановые почвы, почвы Русской равнины, тундры, подзолистые почвы и серые лесные (Овчинников А.М., 1970). В эталонном курском черноземе валового бора содержится 53 мг/кг. Почвы Кубани относятся к провинции с высоким общим содержанием бора (Хлюпина М.И., 1973). Для верхних горизонтов большинства почв Краснодарского края характерно содержание бора в пределах 23-62 мг/кг (Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973).

По данным В.В. Ковальского и Г.А. Андриановой (1970), в почвах сухостепной полупустынной и пустынной зон бывшего Советского Союза валовое содержание бора самое большое, и оно на порядок выше кларка литосферы. В ряде почв Среднего региона валовое содержание микроэлемента еще более высокое и концентрации бора от 200 до 400 мг/кг здесь не являются редкостью. Следует заметить, что почвы с содержанием бора более 200 мг/кг А.П. Виноградов (1957) назвал боратыми солончаками. А в работе В.А. Ковды (1937) к главным химическим элементам, соединения которых обуславливают возникновение засоленных почв, отнесен

бор. Основанием для этого послужили высокая миграционная способность бора в ландшафте и уже известные в то время проявления его гидrogenной аккумуляции. Однако, будучи элементом рассеянным, он большей частью не мог конкурировать с натрием, хлором, серой ни по массе образующихся солей, ни по степени воздействия на почву и растительность. Закономерным следствием этого было полное безразличие к бору при почвенно-мелиоративных изысканиях и последующем использовании орошаемых земель. Возникновению такой ситуации способствовало также отсутствие долгое время в науке ясного представления о биологической значимости этого микроэлемента. С развитием учения о микроэлементах была выявлена важная физиологическая роль бора в живых организмах и показана необходимость поддержания его концентрации в определенных пределах для обеспечения условий нормального существования растений и животных. Основное внимание при этом было обращено на выявление территорий с низким содержанием бора, изучение борной недостаточности и отыскание путей к ее устранению (Ильин В.Б., Аникина А.П., 1974).

Валовое содержание бора в почве, как и всякого другого элемента, далеко не всегда является показателем ее плодородия в отношении данного элемента. Наибольший интерес с агрономической точки зрения представляет определение не общего содержания бора, а доступных растениям его форм. В литературе еще нет достаточно разработанной методики определения различных форм бора, нет единого взгляда и по отношению к самим формам микроэлемента. Так С.А. Барбер (1988) различает: 1) бор почвенного раствора; 2) бор, адсорбированный твердой фазой почвы; 3) бор минералов. Н.Ф. Ермоленко (1966) по доступности растениям бор почвы подразделил на: 1) водорастворимый; 2) кислоторастворимый; 3) кислотонерастворимый. По его данным, к кислотонерастворимым относятся соединения бора с кальцием, магнием, например, ашарит, турмалин, датолит, а также ряд силикатных пород, содержащих бор в кристаллической решетке. Наиболее растворимыми природными соединениями бора он считает буру и ортоборную кислоту. А.П. Виноградов (1957) по месту локализации выделяет бор: 1) почвенного раствора; 2) адсорбированного на глинистых минералах и полуторных окислах; 3) органического вещества; 4) в составе почвенных минералов. По нашим данным, бор в почве встречается в форме борной кислоты H_3BO_3 и борат-иона BO_3^{3-} , которые связаны со щелочными и щелочноземельными металлами, органическим веществом, глинистыми минералами и полуторными оксидами. Указанные соединения в разной степени участвуют в питании растений, но наиболее усвояемыми являются водорастворимые соли борной кислоты щелочных и щелочноземельных металлов. На долю этой фракции приходится в среднем 10 % от общего количества бора в почве. В областях с борным засолением количество водорастворимого бора значительно увеличивается и нередко составляет около 80 % общего количества (Овчинников А.М., 1970). По данным Я.В. Пейве (1961), в дерново-подзолистых почвах содержится бора 0,08-0,38 мг/кг, черноземах – 0,38-1,58, сероземах – 0,23-0,62, каштановых почвах – 0,3-0,9 и в бурых почвах – 0,38-1,95 мг/кг. Наименее обеспечены подвижным бором почвы Нечерноземной зоны России и орошаемые почвы.

Как свидетельствуют Е.В. Тонконоженко и М.И. Хлюпина (1973), почвы Краснодарского края характеризуются слабой подвижностью бора. Содержание водорастворимых форм этого элемента в различных почвах края изменяется в пределах 0,31-5,90 мг/кг. В засоленных почвах пойм-дельт степных рек иногда его накапливается до 37 мг/кг (Тонконоженко Е.В., 1966). Мало растворимого бора в серых и бурых почвах предгорной и горной зон Краснодарского края, имеющих слабокислую или кислую реакцию. Из этих почв водорастворимые соединения бора подвержены прогрессирующему выщелачиванию (Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973).

По обеспеченности водорастворимым бором почвы Краснодарского края Е.В. Тонконоженко (1973) разделил на шесть групп (рис. 71). В первую группу отнесены почвы, имеющие менее 0,65 мг/кг подвижного бора, – черноземы долинные, луговые и аллювиально-луговые, серые лесные суглинистые почвы. Почвы этой группы легкие, с малым содержанием гумуса. Черноземы карбонатные малогумусные, лесостепные и горно-лесные серые, горно-лесные перегнойно-карбонатные типичные и бурые почвы имеют бора 0,65-0,90 мг/кг. Черноземы среднегумусные, малогумусные слабощелоченные и выщелоченные, черноземы слитые, перегнойно-карбонатные выщелоченные почвы имеют 0,90–1,25 мг/кг бора. В группу почв с содержанием 1,25-1,85 мг/кг водорастворимого бора вошли черноземы слабогумусные и каштановые почвы.



Рис. 71. Картограмма содержания подвижного бора в почвах Краснодарского края, мг/кг

В группу с содержанием 0,90-1,85 мг/кг бора Е.В. Тонконоженко (1973) отнес почвы поймы–дельты реки Кубани. В солонцеватых почвах, встречающихся отдельными пятнами, подвижного бора до 25-37 мг/кг. Аллювиально-луговые почвы дельты Кубани имеют 0,35–0,90 мг/кг подвижного бора. Как показали наши исследования, в почвах рисовых полей Кубани содержание водорастворимого бора находится в диапазоне 0,78-1,86 мг/кг. По данным Е.К. Кругловой, М.М. Алиевой и В.Ш. Разаковой (1970), в орошаемых почвах уменьшается количество водорастворимого бора. В неорошаемых почвах этой формой бора наиболее обогащены верхние горизонты. В солончаках количество бора повышено по всему профилю и особенно в корке. Распределение бора по почвенному профилю часто зависит от механического состава почв и содержания гумуса.

По степени обеспеченности усвояемым бором Я.В. Пейве (1961) делит почвы на пять групп: 1) почвы, обеспеченные бором. Растения развиваются нормально и не требуют внесения борных удобрений; 2) почвы со слабо выраженным недостатком бора. Растения развиваются и цветут нормально, но дают пониженный урожай семян; 3) почвы со средневыраженным недостатком бора. У растений цветение и оплодотворение протекают ненормально. Урожай семян резко снижен; 4) почвы, имеющие острый недостаток бора. У растений наряду с нарушением процессов цветения и оплодотворения, увядают листья и отмирают точки роста. Растение вынуждено образовывать новые точки роста; 5) полное или почти полное отсутствие бора в питании растений, что вызывает полную или частичную гибель.

Подвижность бора в почвах определяется такими ее показателями как механический состав, содержание органических веществ, реакция почвенного раствора, состав обменных катионов, водный и солевой режимы. Реакция почвенного раствора и его катионный состав являются важнейшими. По данным Я.В. Пейве (1980), к факторам, способствующим увеличению подвижности в почве и доступности растениям бора, относятся: внесение органических и физиологически кислых минеральных удобрений, минерализация борсодержащих органических веществ, снижение концентрации кальция в питательной среде, повышение интенсивности образования кислых корневых выделений у растений. К факторам, уменьшающим подвижность в почве и доступность растениям бора, он относит: известкование кислых почв в повышенных дозах, сопровождающееся образованием комплексных соединений бора с полуторными окислами; закрепление бора микроорганизмами, находящимися в почве, и образование борорганических соединений; повышение концентрации ионов кальция в почвенном растворе, приводящее к неблагоприятным соотношениям кальция и бора в питательной среде.

Длительное затопление рисовых полей сопровождается развитием восстановительных процессов в почве, способствует переходу труднорастворимых соединений бора в водорастворимые (Тонконоженко Е.В., 1966). Однако, из-за вымывания последних со сбросными и фильтрационными водами, почвы обедняются водорастворимым бором (Багдасаров А.Г., 1977; Багдасаров А.Г., Местер И.М., 1991) и в целом баланс бора в почвах рисовых полей Кубани отрицателен (Алешин Е.П., Щукин М.М., Шеуджен А.Х., 1987). По обеспеченности водорастворимым бором почвы мож-

но расположить в следующем убывающем ряду: лугово-болотная, лугово-черноземная, луговая, аллювиальная луговая.

На рост и развитие растений значительное влияние оказывает концентрация микроэлементов в оросительной воде, поэтому при определении пригодности воды для орошения необходимы сведения о ее микроэлементном составе. Согласно имеющимся данным, содержание бора в речных водоемах может колебаться от 0,000003 до 0,0002 % (Войнар А.И., 1962). Поверхностные воды Краснодарского края различны по содержанию бора. В водах рек степной части края в среднем его содержится около 316 мкг/л с колебаниями от 161 до 483, реки северных склонов Кавказских гор содержат около 141 мкг/л, с колебаниями от 65 до 400 (Тонконоженко Е.В., 1973).

4.3.1.3. Значение бора в жизни растений

G. Forchhammer и G.C. Wittstein впервые в 1857 г. обнаружили бор в семенах абиссинского растения. Вскоре после этого появились данные, указывающие на содержание его и в других растениях. В частности, уже в 1865 г. в своем руководстве по физиологии растений J. Sachs описал целый ряд культур, содержащих бор. Количество бора в растениях, произрастающих в естественных условиях, колеблется в широких пределах в зависимости от вида растений, фазы развития и условий выращивания. По данным М.В. Катымова (1965), содержание бора в растениях колеблется от 2 до 35 мг/кг сухого вещества. Согласно Н.А. Харченко (1988), этот диапазон значительно шире и находится в пределах 1-96 мг/кг. Содержание бора в растениях, выращенных в условиях Краснодарского края, колеблется в пределах 2,6-83,5 мг/кг сухого вещества. В большинстве случаев количество его в растениях увеличивается по мере повышения концентрации этого элемента в почвенном растворе. Д.В. Григорьева (1967) наблюдала у одних и тех же видов растений, произрастающих на различных почвах, разное количество бора. Так, в мятлике луговом на пойменных слоистых почвах Центральной Якутии бора содержалось 6 мг, на пойменных темноцветных – 4, на лугово-черноземных солончаковых – 9,5 мг/кг; в бекмании восточной на пойменной дерновой темноцветной почве – 11,6, на лугово-болотной – 12,2, а на солончаковой разности этой почвы – 22,6 мг/кг. Наименьшее содержание бора в злаках, причем нет существенной разницы по его наличию у различных представителей этого семейства. Растения других семейств значительно богаче бором (Григорьева Д.В., 1967). Среди полевых культур высоким содержанием бора отличается сахарная свекла. В ее ботве находится 33,6, а в корнях 14,1 мг/кг бора, что значительно выше, чем в плодах овощных культур – 17,3-26,7; клубнях картофеля – 13,7, ботве – 20,7; листьях клевера – 23,3; в зерне озимой пшеницы и овса 6,2-8,5 мг/кг сухого вещества (Катымов М.В., 1946). Исходя из этого, М.Я. Школьник (1939) по степени потребности в боре различные виды растений разделил на три группы. К первой отнес виды, у которых бор наиболее сильно затрагивает основные процессы обмена веществ и его отсутствие ведет к отмиранию точек роста и гибели растений сразу же после разрывания семядолей, при наличии только одной-двух

пар листьев. Это конопля, подсолнечник, люцерна, лен. Характерным для этих растений является полная приостановка роста корневой системы, на которой действие бора проявляется с первых дней развития проростков. Ко второй относятся виды, у которых отмирание точек роста и гибель растений в отсутствие бора наступает позже, чем у первых. К третьей относятся виды, не обнаруживающие отмирание точек роста и не погибающие, но отсутствие бора вызывает у них ряд нарушений в росте и развитии. Однако содержание бора в значительной степени зависит не только от вида растения, но и от фазы его развития. Абсолютное содержание элемента в растениях с возрастом увеличивается, а относительное, наоборот, падает, хотя остается достаточно высоким до конца вегетации (Рудакова Э.В., Каракис К.Д., Сидоршина Т.Н. и др., 1987). Так, по данным Д.В. Григорьевой (1964), содержание бора в мышином горошке в фазе вегетативного развития составляло 0,29, бутонизации – 0,35, при цветении и плодоношении – 1,04 и 0,96 %, при созревании плодов и осыпании семян – 0,73 и 0,41 %. В опытах со льном, проведенных Р.К. Даутовым, В.Г. Минибаевым и С.Н. Калимуллиной (1979) в ранние фазы развития в верхней части стебля содержалось бора больше, чем в поздние стадии.

Особенностью бора является большая неравномерность его распределения по растению. Больше всего он накапливается в листьях и цветках, меньше – в корнях и совсем мало в стеблях растений. Высокое содержание бора в листьях А.П. Кибаленко (1973) связывает с его синтетическими функциями. В самих же листьях бор содержится больше всего в местах, отдаленных от водопроводящей ткани (Власюк П.А., 1969). В паренхиме листовых пластинок бора больше, чем в паренхиме черешков и сосудисто-волокнистых пучков (Харченко Н.А., 1988).

У кукурузы минимум бора был отмечен в стеблях у основания – 0,93-3,92 мг/кг. С продвижением к верхушке стебля содержание элемента постоянно возрастало: в средней части – 2,09-5,00, а в верхней – 6,88-8,01 мг/кг сухой массы. Аналогичная картина наблюдалась и в листьях (у основания – 23,71-37,17, в середине – 31,19-47,29, в верхней части – 30,48-48,26 мг/кг сухой массы). Наиболее богаты бором, по мнению В.Ф. Карякиной (1974), пыльца, завязи и тычинки.

Я.В. Пейве (1963) на основании многократных химических анализов вывел средние величины содержания бора в растениях: в зерне и соломе злаковых – 1-4 мг, в корнеплодах сахарной свеклы – 10-20, в семенах подсолнечника – 15-20 и в стеблях и листьях подсолнечника – 50-60 мг/кг сухого вещества. По данным Н.О. Дугласа (1988), оптимальное содержание бора в сухой массе злаковых культур составляет 18-30 мкг/г. Растения, по его данным, испытывают дефицит в этом элементе при наличии менее 10 мкг/г, а при содержании более 190 мкг/г сухого вещества, бор оказывает токсичное воздействие на растения. А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989) на основании обобщенных данных пришли к выводу, что оптимальное содержание бора в листьях различных растений составляет 10, дефицит 5-30, а избыток – 50-200 мг/кг сухой массы.

В зависимости от содержания бора в растениях и величины урожая вынос этого элемента сельскохозяйственными культурами колеблется от 20 до

270 г/га, в условиях Краснодарского края злаковыми отчуждается 30-60 г/га бора, люцерной – 103-620 г/га (Тонконоженко Е.В., 1973). Для создания 1 ц зерна озимой пшеницы требуется 1 г бора (Тавровская О.Л., 1991). В зерне риса содержится бора 0,7-7,7 мг/кг, в надземной вегетативной массе – 0,2-8,0, корнях – 2,5-4,2 мг/кг сухой массы. Вынос этого элемента урожаем риса составляет 25-35 г/га (Багдасаров А.Г., 1977; 1991; Багдасаров А.Г., Местер И.М., 1991; Тищенко И.В., 1975; Тонконоженко Е.В., 1973; Хлюпина М.И., 1973; Шеуджен А.Х., 1992).

Значительная часть бора, входящая в состав растения, накапливается в стенках клеток. Сравнительно много этого элемента содержится в ядрах и пластидах, наименьшее количество – в митохондриях, микросомах и надосадочной жидкости (Кибаленко А.П., 1976; Власюк П.А., 1969). Содержание бора в органоидах клетки в значительной степени зависит от обеспеченности растений этим элементом. Так, в опытах А.П. Кибаленко (1973) содержание его в органоидах клеток растений сахарной свеклы, нормально обеспеченных бором, было выше, чем при его недостатке: в ядрах – в 1,5 раза, в митохондриях – в 2,5 раза, в хлоропластах – более чем в 3 раза, в надосадочной жидкости – более чем в 5 раз (табл. 20).

Таблица 20. Содержание бора в клеточных структурах листьев сахарной свеклы и табака, мг/кг сырого вещества

Органоиды клетки	Сахарная свекла		Табак	
	при борной недостаточности	при оптимальной дозе бора	при борной недостаточности	при оптимальной дозе бора
Крупные фрагменты	6,2	22,3	1,6	6,3
Мелкие фрагменты	11,4	41,2	14,2	50,6
Ядра	15,3	22,3	10,3	31,4
Хлоропласты	23,5	76,0	46,9	99,6
Митохондрии	9,7	25,0	32,2	60,0
Надосадочная жидкость	1,9	10,6	2,0	4,8

У растений табака эти различия менее выражены, однако закономерность была такой же, как и у сахарной свеклы. Таким образом, максимальное количество бора сосредоточивалось в хлоропластах, что имело большое значение для их функциональной деятельности. Значительное количество бора обнаружено в митохондриях, гораздо меньше его в надосадочной жидкости, хотя у нормальных растений сахарной свеклы по сравнению с растениями, выращиваемыми при недостатке бора, содержание его в надосадочной жидкости значительно увеличивалось (Кибаленко А.П., 1973).

Впервые положительное действие бора на растения было отмечено в 1902 г. в вегетационных опытах М. Nakamiga. Бор, внесенный в количествах от 1 до 5 мг/кг почвы в форме буры, давал значительное увеличение роста гороха и шпината; внесение его в дозах 10-50 мг/кг почвы сильно снижало урожай ячменя. Автор на основании результатов своих исследований сделал предположение о необходимости бора для роста и развития растений. В 1910 г. Н. Agulhon представил еще более убедительные доказательства необ-

ходимости этого микроэлемента для роста и развития растений. Им проведено большое количество вегетационных опытов в водных, песчаных и почвенных культурах, а также в полевых условиях с пшеницей, овсом, кукурузой, горохом, фасолью, люцерной, свеклой и редисом. Опыты показали, что бор оказывает отчетливое положительное действие на рост, развитие и продуктивность всех без исключения растений. Весьма интересные результаты по изучению бора получены в 1914 г. W.E. Brenchley. Ею была сделана попытка установить, при каких концентрациях в водных культурах бор положительно действует на рост растений и при каких – его действие становится токсическим. Оказалось, что ячмень начинает испытывать токсическое действие при концентрации бора около 1:250000 частей воды. Горох менее чувствителен, чем ячмень: токсическое действие бора на горох начинает проявляться только при концентрациях около 1:50000. Меньшие концентрации микроэлемента оказывали, как правило, положительное действие. Дальнейшее развитие исследований по изучению значения бора для жизнедеятельности и роста растений получили в трудах P. Maze (1914). Он первым описал признаки борной недостаточности у кукурузы: хлороз листьев и отсутствие початков у растений. Он же сделал заключение о необходимости бора для роста и развития растений. Как было установлено позже П.А. Власюком (1969), борная недостаточность у растений характеризуется отмиранием точек роста, проявлением некроза тканей стеблей и корней и их гибелью. Избыток бора вызывает стадийное усыхание старых листьев, ингибирование роста и обуславливает резкое снижение продуктивности растений. Как показали исследования Л.М. Томпсона и Ф.Р. Трой (1982), люцерна является хорошим индикатором недостаточности бора. Пожелтение краевых листьев люцерны свидетельствует о возможном дефиците этого вещества. Признаки дефицита проявляются в основном на молодых листьях, поскольку бор относительно неподвижен в растениях.

Бор поступает в растения в форме аниона – боратов. Поглощение его возможно как в результате пассивного диффузного поступления в корни, так и под метаболическим контролем (Кибаленко А.П., 1976). При этом перемещение бора из корней в надземные органы совершается исключительно пассивно вместе с транспирационным потоком (Харченко Н.А., Лабанова З.И., 1987). В растениях бор обнаружен в составе органических соединений типа многоатомных спиртов и эфиров (Власюк П.А., 1969).

Модель, описывающая поглощение борной кислоты клетками растений, была предложена в 1971 г. R.A. Wildes и T.G. Neales (рис. 72). Было принято, что рН внешнего раствора (5,7) подобен рН внутри цитоплазмы и вакуоли (5,0– 5,5). Тогда отношение $B(OH)_3$ к $B(OH)_4$ в тканях должно быть таким же, как в наружном растворе. Предполагается, что барьер между внутренним содержимым клетки и внешним раствором (плазмалемма) проницаем для нейтральных молекул борной кислоты, но относительно непроницаем для аниона бората, и что боратный ион транспортируется активно через барьер в клетку. Когда ткань впервые погружают в раствор борной кислоты, внутренняя концентрация бора ниже, чем его концентрация во внешнем растворе. Таким образом, первоначально поглощение бора будет происходить в результате диффузионного поступления $B(OH)_3$ и

более слабого активного поступления $B(OH)_4^-$. Вклад диффузии в чистое поглощение будет последовательно падать до тех пор, пока концентрации снаружи и внутри клетки не станут одинаковыми. На этом этапе чистое поглощение будет определяться лишь исключительно активным транспортом аниона бората. Одновременно с продолжающимся активным транспортом ионов $B(OH)_4^-$ будет происходить сопутствующее ему повышение внутренней концентрации $B(OH)_3$, вызванное переходом иона бората в форму недиссоциированной борной кислоты. В результате последует диффузионная потеря бора из внутреннего пространства. Скорость такой диффузионной потери будет возрастать, поскольку градиент концентрации между внутренним и внешним раствором увеличивается вследствие активного поглощения иона бората. Когда поглощение аниона бората и потеря недиссоциированных молекул борной кислоты за счет диффузии будут равны, поступление бора в клетку прекратится.

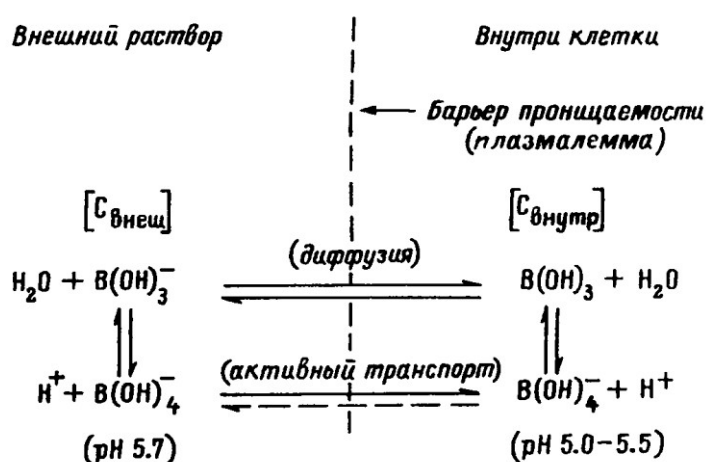


Рис. 72. Модель поглощения борат-аниона растениями

Эта модель объясняет существование активного транспорта в клетки, которые достаточно проницаемы для борной кислоты, а также отсутствие равновесного состояния чистого поступления бора в ткани, которое следовало бы ожидать в соответствии с механизмом активного транспорта (Маевская А.Н., 1983).

Функции бора в растительном организме, прежде всего, связаны с метаболизмом углеводов; переносом сахаров через мембраны; синтезом ДНК, РНК и фитогормонов; образованием клеточных стенок и развитием тканей (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Бор, благодаря особому строению электронных оболочек атома, может вступать в соединения с атомами почти всех химических элементов, вследствие чего он участвует в образовании и поддержании структуры межмолекулярных и надмолекулярных комплексов биополимеров, прежде всего белков, нуклеиновых кислот, липидов и полисахаридов (Шерстнев Е.А., Шнеер В.С., 1970). Комплексы перечисленных биополимеров лежат в основе важнейших компонентов клетки –

рибосом, мембранного аппарата, хроматина и клеточных стенок (Двораковский М.С., 1983). В пользу гипотезы о значении бора в формировании клеточных стенок растений свидетельствует содержание ксилозы и арабинозы – составных компонентов гемицеллюлоз в проводящей системе – только у получивших бор растений (Кибаленко А.П., 1969). В связи со значительным присутствием бора в клеточных стенках D.Z. Ginzburg в 1961 г. высказал мнение о стабилизирующем действии его на связи Ca^{2+} с пектиновым веществом срединной пластинки. Этот микроэлемент оказывает влияние на содержание самих пектиновых веществ в растениях (Бобко Е.В., 1963). Объясняется это тем, что одним из компонентов пектиновых веществ является метиловый спирт, легко взаимодействующий с борной кислотой. Известно, что эта кислота относительно легко вступает в связь со многими гидроксилсодержащими веществами – спиртами, оксикислотами по типу эфирной связи с отдачей воды (Бобко Е.В., 1950). Бор непосредственно не входит в состав ферментов, но благодаря способности образовывать комплексы с полигидроксильными соединениями, влияет на скорость и направленность ферментативных реакций. В частности, бор воздействует на активность каталазы, инвертазы, оксидазы индолилуксусной кислоты, пероксидазы, полифенолоксидазы, пектазы и глюкозидазы (Каталымов М.В., 1948; 1965; Кибаленко А.П., 1968; 1976).

Важную роль играет бор в процессах оплодотворения и плодоношения. Он усиливает прорастание пыльцы, рост пыльцевых трубок и необходим для формирования жизнеспособной пыльцы. Если бора не хватает до цветения или до начала образования семян, то завязи опадают. Без бора нарушается процесс созревания семян (Школьник М.Я., 1939; Каталымов М.В., 1965).

М.Я. Школьник (1970) отводит бору важную роль в фенольном обмене. По его гипотезе, первопричиной «страданий» растений при борном голодании служит избыточное накопление фенолов. Будучи ядовитыми, они ингибируют ростовые процессы, и функции элемента сводятся к образованию с веществами фенольной природы бор-фенольных комплексных нетоксичных соединений. В пользу своей гипотезы М.Я. Школьник (1974) высказывает следующие аргументы:

1. Ненужность бора животным, у которых в противоположность растениям фенолы гораздо менее многочисленны и значимы и для которых не существует системы полифенолы–полифенолоксидазы, так же, как и системы индолилуксусная кислота–ауксинооксидаза;

2. Ненужность бора грибам, которые способны разрушать флавонолы;

3. Способность злаков, у которых не накапливаются фенолы при формировании вегетативных органов, развивать в основном нормальные вегетативные побеги;

4. Различия в степени необходимости бора разным злакам, что может быть связано с различиями в наборе и количественном содержании фенолов, или с разной активностью β -глюкозидазы и ферментов пентозофосфатного пути окисления сахаров;

5. Больше страдание от недостатка бора корней гороха по сравнению с вегетативными побегами, из-за меньшей устойчивости корней к высоким концентрациям фенолов;

6. Ненужность бора некоторым зеленым водорослям, отличающимся устойчивостью к высоким дозам фенолов;

7. Нарушение при борном дефиците формирования репродуктивных органов и процесса оплодотворения; то и другое может быть вызвано накоплением фенольных ингибиторов;

8. Устранение с помощью перекиси водорода признаков борного голодания, благодаря ее участию в превращении фенолов, в т. ч. фенольных ингибиторов в лигнин;

9. Временное ослабление симптомов борной недостаточности германием, хорошо комплексирующимся с фенолами;

10. Нарушение в нуклеиновом обмене и белковом синтезе под действием фенолов: высокие дозы фенолов ведут к деградации транспортной и растворимой РНК и к нарушению биосинтеза белка, что, как правило, наблюдается и при борной недостаточности;

11. Деградация гистонов, которая может быть связана с действием токсических количеств окисленных фенолов;

12. Повышение потребности в боре при высокой температуре, что может быть связано с усилением активности фермента полифенолоксидазы;

13. Большая потребность в боре при длинном дне, что может быть связано с накоплением большого количества фенольных ингибиторов ауксиноксидазы в этом случае;

14. Нарушение структуры клеточных стенок, что может быть вызвано токсическим действием фенолов;

15. Устранение с помощью свободной РНК и азотистых оснований симптомов борного голодания.

Бор способен образовывать органические соединения перекисного типа. Эти соединения снабжают корни и другие органы и ткани кислородом (Добролюбский О.К., 1956). Подтверждением того, что образование органических перекисей может служить одним из действенных путей снабжения кислородом растительных тканей, к которым затруднен его доступ, являются исследования М.Я. Школьника (1950; 1952). В его опытах при внесении перекиси водорода в питательный раствор, не содержащий бор, у сильно нуждающегося в этом микроэлементе льна не наблюдалось характерного для недостатка бора отмирания точек роста. Растения, не получившие этот микроэлемент, но получившие перекись водорода, только немного отставали в своем росте от получавших бор растений и развивали почти такую же мощную корневую систему.

Бор повышает содержание в растениях витаминов группы В, в особенности тиамина, рибофлавина, биотина, пантотеновой и никотиновой кислот, а также витамина С. Повышение содержания различных по своему строению и биохимическим функциям витаминов является одной из важных причин активирования под влиянием бора углеводного и белкового обмена, фотосинтеза и дыхания растений (Кибаленко А.П., 1968; 1969).

По мнению М.Я. Школьника и Н.А. Макаровой (1957), бор способен образовывать комплексные борорганические соединения с d-фруктозой, d-галактозой, α -d-глюкозой, d-арабитом, мезоэритритом, глицерином, d-манитом, перситолом, пиридоксином, салициловой кислотой. Этой спо-

способностью ряд исследователей объясняет причину положительного влияния бора на синтез и передвижение углеводов. Предполагается, что такие борированные соединения лучше переносятся растениями. Однако Н. Цинглер (1956) считает вряд ли справедливым это предположение. По его мнению, ситовидные трубки, по которым передвигаются сахара, содержат для этого очень малые количества бора. Роль бора в передвижении сахаров, по мнению Д.А. Алиева (1963), состоит не только в присоединении к ним остатков борной кислоты, но и в участии его в процессах, связанных с передвижением сахаров, в частности, в формировании проводящих тканей. Так, в опытах С.К. Рацкевича (1970), борное голодание сахарной свеклы приводило к нарушению транспортировки сахаров из листьев в корни, и к слабой дифференцировке сосудисто-проводящей системы. Е.С. Джонсон и У.Е. Доре (1929), объясняют накопление сахаров в листьях нарушениями в сосудисто-проводящей системе у растений. А.М.Я. Школьник (1939) считает, что первопричиной накопления сахаров в листьях является задержка ростовых процессов, наблюдающаяся на самых ранних стадиях борного голодания; нарушения же в проводящей системе автор считает явлениями вторичного порядка. Свою точку зрения он обосновывает тем, что растения, резко страдающие от борного голодания и имеющие сильное нарушение проводящей системы, очень быстро выздоравливают при внесении бора в питательную смесь. Уже через 24 ч после внесения бора автор наблюдал новообразование меристематических клеток на корнях льна. Наличие бора необходимо для обеспечения оттока ассимилятов из листьев в корни, плоды и другие органы растений (Яковлева В.В., 1952). «Бор, – пишет Ю.И. Москалев (1985), – облегчает перенос сахаров через мембраны растений; однако не ясно, осуществляется ли этот процесс путем прямого связывания сахаров с бором или стимуляцией биосинтеза ауксинов, которые, усиливая рост растений, косвенно способствуют переносу сахаров».

Внесение борных удобрений сопровождается усиленным притоком сахаров к репродуктивным органам. Это, по мнению В.В. Яковлевой и Т.А. Даниловой (1965), способствует прорастанию пыльцы, усиливает поступление воды в пыльцевые трубки растений. В свою очередь борная недостаточность у всех культур приводит к резкому снижению и ухудшению семенной продуктивности (Даутов Р.К., 1979).

Бор оказывает существенное влияние на фотосинтетическую активность растений. Под его воздействием возрастает интенсивность фотосинтеза в листьях и отток углеводов к корням и репродуктивным органам в период формирования семян и накопления в них крахмала (Агафонова А.Ф., 1952; Колесник Л.В., 1966). По данным А.П. Кибаленко (1969), интенсивность фотосинтеза повышается в утренние и вечерние часы при некорневой подкормке бором, что вполне увязывается с литературными данными о значении микроэлементов в формировании структур и отправных функций фотосинтеза. При подкормке растений бором М.Г. Абулатыбов (1961) наблюдал полное устранение полуденной депрессии фотосинтеза.

От уровня содержания бора в питательной среде зависит формирование фотосинтетического листового аппарата растений. Под его влиянием увели-

чивается количество и размер хлоропластов, изменяется содержание и качественный состав хлорофилла в листьях (Харченко Н.А., 1988). А.Я. Кокин (1951) в своих работах отмечает при внесении бора в почву увеличение содержания хлорофилла в листьях растений, принадлежащих к самым разным ботаническим семействам. Четырехкратное повышение общего содержания хлорофилла в листьях сахарной свеклы при добавлении бора в питательную среду наблюдал А.П. Кибаленко (1969). Имеются данные о повышении концентрации хлорофилла при некорневой подкормке растений этим микроэлементом (Кузнецов Н.И., 1977). Н.Г. Альшевский (1991) сообщает, что в его опытах бор способствовал увеличению содержания хлорофиллов **а** и **б** и каротиноидов на единицу площади листьев. М.Я. Школьник (1974) такое воздействие бора объясняет повышением интенсивности фотосинтеза в хлоропластах и увеличением коэффициента использования фотосинтетически активной солнечной радиации. Кроме того, по его данным, бор способствует образованию сахаров и аминокислот, образуя комплексы с рибозой во втором положении фуранозного кольца с замещением гидроксильной группы борат-ионом, обуславливает стабилизацию вторичной структуры РНК, усиливает процессы фотофосфорилирования и образования АТФ.

По утверждению А.П. Кибаленко (1968), в хлоропластах растений, не получивших бор, совершенно отсутствуют крахмальные зерна, уменьшаются размеры хлоропластов, происходит интенсивное разрушение междугранных ламелл, в стромах значительно увеличиваются количество и размеры осмиофильных гранул, что связано с отделением липоидных веществ, входящих в мембраны, при разрушении структуры.

Исключение бора из питательной среды усиливает дыхание растений при одновременном снижении коэффициента дыхания. У растений, выращенных при недостатке бора, повышенное дыхание сопровождается пониженным содержанием фосфорорганических веществ. При отсутствии бора в питательной среде нарушаются процессы аккумуляции и трансформации свободной энергии в растениях. Комплексные соединения бора обеспечивают, очевидно, высокую фосфорилирующую активность изолированных хлоропластов нормальных растений. Можно предположить, что бор участвует в нециклическом фосфорилировании. На свету он способствует более активному включению неорганического фосфора в фосфорные эфиры сахаров и макроэргический фосфор – АТФ. В условиях дневного освещения в органоидах клеток содержание АТФ-азы уменьшается. Это сопровождается усилением накопления макроэргического фосфора в растениях (Кибаленко А.П., 1973).

Бор принимает активное участие в фотосинтетическом фосфорилировании и образовании макроэргических фосфорных связей АТФ (Власюк П.А., 1968). У растений, не получивших бор, фотофосфорилирующая активность хлоропластов пониженная, в то время как у растений, выращиваемых в присутствии бора, этот показатель возростал более чем в 2 раза. Этот процесс обуславливается, с одной стороны, интенсивным превращением неорганического фосфора у нормальных растений на свету, с другой – их способностью активизировать деятельность содержащегося в тканях хлорофилла. В условиях темноты бор оказывает существенное влияние на уменьшение содержа-

ния фосфорилированных эфирсахаров и фосфора нуклеотидов в связи с использованием их на другие синтезы (Кибаленко А.П., 1968).

На связь бора с нуклеиновым обменом одними из первых указали М.Я. Школьник и А.Н. Маевская (1962). Ими было установлено снижение содержания РНК и ДНК в растениях при недостатке бора в питательной среде и указано на возможность устранения отмирания конусов нарастания внесением в питательный раствор свободной РНК. Уменьшение содержания нуклеиновых кислот происходит за счет резкого усиления активности рибонуклеазы, как следствия нарушений в мембранном аппарате. Это приводит к высвобождению рибонуклеазы и переходу ее из латентного состояния в активное (Алексеева Х.А., 1971). Изучение нуклеотидного состава ДНК у бордефицитных растений показало уменьшение числа гуанинцитозиновых пар в азотистом основании молекулы и снижение степени метилирования остатков цитозина (Боженко В.П. Голеяева В.Н., Кокурина Н.А. и др., 1972). При этом нарушается нуклеотидный состав РНК и отдельные ее фракции, сопровождающееся деспирализацией и разрушением вторичной ее структуры (Школьник М.Я., 1974). В свою очередь, Г.П. Борщенко (1970) наблюдал деградацию рибосомального РНК и разрушение полисом. Однако, под влиянием бора повышалась концентрация РНК в рибосомах и хлоропластах, где происходят основные синтетические процессы (Кибаленко А.П., 1969).

Действие бора на синтез нуклеиновых кислот наиболее заметно у молодых растений. В опытах М.Т. Фархадова (1969) содержание нуклеиновых кислот в растениях, получивших бор, превышало контроль в фазе цветения на 65-69 %, а в фазе созревания – на 25-46 %. Исключение бора из питательной среды у бобовых растений приводит к прекращению синтеза ДНК у большинства клеток, что обуславливает прекращение митозов (Рапот В.В., 1970).

Бор способен регулировать азотный обмен растений. Под его действием у сахарной свеклы содержание белка повышается, у махорки, наоборот, снижается, что, по-видимому, связано с усилением накопления алкалоида – никотина. Обнаружено, что в процессе фотосинтеза у нормальных растений, в отличие от растений, не получавших бор, увеличивается содержание аминокислот и уменьшается содержание органических кислот (Кибаленко А.П., 1973). Под воздействием бора наблюдается значительное усиление синтеза амидов, аминокислот и белков в растительном организме (Абуталыбов М.Г., 1958). В условиях дневного освещения бор повышает образование аспарагиновой и глутаминовой кислот, серина и глицина. В темноте у нормальных растений уменьшается содержание аспарагиновой и глутаминовой кислот. Это указывает на то, что под влиянием бора они более активно вовлекаются в белковый синтез. Изменения в содержании серина в условиях темноты и света, по-видимому, связаны с влиянием бора на образование фосфопротеидов. С возрастом у нормальных растений появляются новые аминокислоты – валин и фенилаланин, которые являются ароматическими предшественниками лигнина. Это также может служить еще одним доказательством влияния бора на образование и состав клеточных стенок растений. Повышение его содержания в питательной среде до избыточных доз тормозит синтез аминокислот в растениях (Кибаленко А.П., 1973). Бор, являясь

одним из наиболее эффективных комплексообразующих элементов, непосредственно участвует в образовании межмолекулярных комплексов РНК с белком и служит одним из факторов, стабилизирующих структуру рибосомальной РНК (Шерстнев Е.А., 1970; 1975). Эти свойства бора, возможно, определяют его влияние на содержание белка в растениях. Отмечается заметное уменьшение количества гистидина, глицина, серина, валина, изолейцина, агринина и таких важных метаболитов, как дикарбоновые аминокислоты – аспарагиновая и глутаминовая, а также аланина и лейцина. Это, по мнению А.П. Кибаленко (1976), связано с улучшением под влиянием бора их утилизации в процессе синтеза белка. П.А. Власюк, В.А. Жидков, В.И. Ивченко и др. (1983) сообщают об увеличении концентрации общего рибофлавина в листьях растений при улучшении питания бором. Это, по их мнению, происходит за счет прочно связанной с белком формы. Исходя из вышесказанного, следует отметить, что бор оказывает существенное влияние на азотное питание растений, а также на его накопление как в белковой, так и небелковой формах. Предпосевная обработка семян гороха бором изменяла содержание форм азота в вегетативной массе. Количество белкового азота в период прорастания (на 14-й день) под воздействием микроэлемента снизилось, а небелкового – возросло, что свидетельствует об усилении гидролитических процессов и является одной из причин ускорения роста (Попов Г.Н., Егоров Б.В., 1987). В опытах М.Ф. Охрименко (1966) в листьях озимой пшеницы содержание общего азота в результате влияния бора было на 7-14 % выше по сравнению с контрольными растениями.

В работе И.А. Чернавиной (1970) приводится большой материал об участии бора в фосфорном обмене растений. В частности, приводятся данные об увеличении содержания неорганического фосфора в тканях бордефицитных растений. По мнению автора, это связано с нарушением в отсутствие бора процессов фосфорилирования или распадом АТФ. Бор способствует передвижению фосфора к молодым органам растений, в результате чего происходит более экономное использование этого элемента (Степанова М.Д., 1975). Внесение бора способствует увеличению в растениях удельной массы органических фосфатов за счет минеральных, что является показателем лучшего использования фосфора при синтезе органического вещества (Альшевский Н.Г., Дербон Ю.Г., Малышев Ю.И., 1984). В опытах А.П. Власюка (1969) под влиянием бора количество эфирно-сахаров в сахарной свекле уменьшалось, а содержание макроэргических фосфорных соединений увеличивалось. Однако, по утверждению В.П. Дадькина (1952), бор менее необходим растениям при сниженной дозе азота и фосфора, а также при низкой температуре.

Бор в сильной степени влияет на поступление в растения минеральных элементов питания (Каталымов М.В., 1948). Он ускоряет поступление азота и калия и затрудняет усвоение фосфора (Кабанов Ф.И., 1977). В опытах Ю.А. Потатуевой, И.А. Янчука и А.Д. Романовой (1975) растения, обеспеченные бором, в период вегетации усваивали из почвы в 1,5-2 раза больше азота и калия и в 2-4 раза фосфора, чем растения, не обеспеченные этим элементом. Влияние бора на поступление этих элементов зависит от форм удобрения, его концентрации, рН среды и других факторов (Каталымов М.В., 1965).

Бор влияет на поглощение и использование кальция и кремния (Рассел Э., 1955). В период засухи он задерживает поступление молибдена в растения (Кудинова Л.И., 1972; Кульчева В.А., Сергеева А.Г., 1965). Этот элемент способен снижать токсичность избыточного количества железа, меди, алюминия, марганца, а также уменьшает поглощение хлора (Маленев Ф.Е., 1961; Нурмагамбетов К.О., 1964).

Бор повышает сопротивляемость растений к грибковым заболеваниям, высоким и низким температурам, что способствует увеличению урожая и улучшению его качества (Школьник М.Я., 1950; Харченко Н.А., 1988). Установлено положительное влияние этого элемента на засухоустойчивость растений, что наиболее ярко проявляется при недостатке воды в почве (Абаева С.С., Стеснягина Т.Я., Ходжаев Д.К., 1967). Это объясняется тем, что бор увеличивает вязкость цитоплазмы и содержание связанной воды, влияя тем самым на транспирацию в утренние и дневные часы и повышая критическую температуру коагуляции белков, способствует накоплению растворимых углеводов (Колесник Л.В., 1966). У растений, получивших бор, повышается осмотическое давление клеточного сока и сосущая сила листьев (Слонов Л.Х., 1964).

Микроэлемент в малых количествах стимулирует микробиологическую активность почвы, т. к. требуется для жизнедеятельности различных микроорганизмов, необходимых для роста нитрифицирующих и анаэробных почвенных бактерий (Нурмагамбетов К.О., 1964; Дубиковский Г.П., Данильчик Н.И., 1992). Важное значение этот элемент имеет для развития клубеньков на бобовых растениях (Анспок П.И., 1990). При отсутствии бора в питательной среде клубеньки развиваются слабо или совсем не развиваются, нарушается их симбиоз, выражающийся в переходе к паразитическому образу жизни (Маленев Ф.Е., 1961).

Наличие подвижного бора в почве ниже 0,1-0,3 мг/кг считается критическим уровнем для нормального роста и развития растений (А. Кабата-Пендиас, Пендиас Х., 1989). На почвах, содержащих менее 0,15 мг/кг водорастворимого бора, растения страдают от его недостатка (Шестаков А.Г., Прянишникова З.Д., Нелюбова Г.Л., 1957). Дефицит этого элемента чаще всего возникает в период засухи, когда ослаблен приток воды к корню и, соответственно, перенос бора (Барбер С.А., 1988). Еще до появления внешних симптомов голодания наблюдаются значительные нарушения в структуре клеточных стенок: наличие многочисленных пузырьков и трубочек по углам клеток, расщепление клеточной стенки и ее неравномерное утолщение (Алексеева Х.А., 1971). Значительно понижается содержание ДНК, РНК и ауксинов в точках роста, резко тормозится включение фосфора в нуклеиновые кислоты (Власюк П.А., 1968). При недостатке бора разрушаются структуры хлоропласта, исчезают межклеточные ламеллы, уменьшаются количество и высота дисков в гранах, увеличиваются количество и размеры пластоглобул, отсутствуют крахмальные зерна (Кибаленко А.П., 1976). В листьях растений уменьшается содержание аскорбиновой кислоты, тиамин и рибофлавин (Корякина В.Ф., 1974). Недостаток бора задерживает внедрение меченой серы ^{35}S в белки метаболических центров клетки – ядер, пластид, митохондрий, рибосом

(Рощевич С.К., 1970), снижается приток растворимых углеводов к активно растущим частям растения (Чернавина И.А., 1970). Однако недостаток бора не вызывает каких-либо серьезных изменений в структуре митохондрий (Алексеева Х.А., Школьник М.Я., 1970; 1979). Недостаток этого элемента в почве приводит к глубоким анатомическим изменениям в меристематических тканях, камбии и проводящей системе растений (Шурубба Г.А., 1985). Внешние признаки борного голодания варьируют в зависимости от вида растений, однако, имеется ряд общих признаков, характерных для большинства высших растений (Каталымов М.В., 1948). Прежде всего, наблюдается приостановка роста корневой системы, а затем и стебля (Кокин А.Я., 1951), в дальнейшем хлороз верхушечной точки роста и при сильной борной недостаточности полное ее отмирание. Пораженные растения сильно кустятся, боковые побеги вскоре заболевают и прекращают свой рост. Вновь образующиеся листья мелкие, грубые и ломкие (Кульчева В.А., Сергеева А.Г., 1965). При отсутствии бора часто не образуются пестик и пыльники, или они являются нежизнеспособными (Пейве Я.В., 1963). По данным А.Г. Шестакова, З.Д. Прянишниковой и Г.Л. Нелюбовой (1957), нормальное развитие цветков наблюдается при содержании в растениях бора от 50,0 до 87,5 мг/кг воздушно-сухой массы.

Недостаток этого микроэлемента в питательной среде вызывает у растений различные заболевания: сухую гниль сердечка у сахарной и кормовой свеклы, побурение брюквы, капусты и турнепса, бактериоз льна и хлопчатника, паршу у картофеля, усыхание верхушки у табака, некроз сосудов плодовых, нарушение проводящих тканей у злаковых (Кузнецов Н.И., 1977, Войнар А.И., 1962). Таким образом, существует довольно длинный список болезней, вызванных недостатком бора. Однако, считает М.Я. Школьник (1950), бор должен применяться не только как лекарство для излечения тех или иных болезней. Внешние симптомы страдания растений отражают крайние нарушения в ходе обмена веществ. Очень часто растения, испытывая недостаток бора, могут не проявлять никаких внешних признаков страдания, несмотря на то, что внутренние процессы могут быть уже нарушены. В этих случаях от внесения борного удобрения можно ожидать повышения урожайности. Бор необходим растениям в течение всего вегетационного периода, т. к. он закрепляется тканями растений, не передвигается в молодые растущие органы, т. е. не реутилизуется.

Кроме борного голодания, которое легко устранить, существует проблема избытка бора. Избыток этого элемента вызывает торможение роста всего растения (Мальгин М.А., 1978), на старых листьях по их краям появляется сначала желтая кайма, затем эти ткани отмирают (Бумбу Я.В., 1986), края листьев закручиваются, листовая пластинка приобретает куполообразную форму, а потом засыхает и опадает. При сильном избытке бора поражаются и более молодые листья, урожай при этом снижается (Круглова В.К., 1975; Нелюбова Г.Л., Церлинг В.В., 1979). При избытке бора в питательной среде в небольших количествах он скапливается в листьях растений, а катионообменная емкость корней снижается (Алексеева И.Б., 1984).

Согласно данным В.В. Ковальского (1982), пороговая концентрация бора в почве, выше которой проявляется отрицательное влияние этого

микроэлемента на организм, составляет 30 мг/кг. Fietjen С. (1976) установил ПДК бора для растений в почве, равную 100 мг/кг. Такой широкий диапазон объясняется тем, что различные виды растений по-разному реагируют на избыток бора.

4.3.1.4. Бор в организме человека и животных

Для нормального роста и развития животных бор необходим в очень незначительных количествах. Так, для растущих крыс его достаточно 0,15 мг/кг массы сухого рациона. Высокое содержание бора в пищевом рационе (1 мг/кг) может привести к развитию стерильности. При добавлении к питьевой воде борной кислоты в количестве 0,25 % у животных развиваются признаки хронического отравления в виде задержки роста (Browning F., 1961). По мнению А.И. Войнара (1960), существует взаимосвязь между содержанием бора в организме и калийным обменом. У животных, содержащихся на рационе, очень бедном калием, наблюдается задержка роста, которая устраняется добавлением бора.

В биогеохимических областях, обогащенных бором, наблюдается повышенное содержание его в организме животных, а также развиваются специфические заболевания – «борные энтериты», пневмонии, нефрозонефрит, болезни мозга. У животных отмечается снижение протеолитической активности ферментов тонкого кишечника. У больных животных происходит резкое уменьшение выведения бора с мочой: здоровые овцы выводят с мочой за 7 сут. 43,7 мг бора, больные – лишь 0,84 мг. Содержание бора в печени больных животных увеличивается в 2-4 раза, в мышцах в 3-8 раз, в почках в 8-14 раз, в головном мозге в 6-23 раза, в селезенке в 17-75 раз (Ананичев А.В., 1957). Бор связан преимущественно с углеводами органов, в меньшей степени – с жирами; в белках его не обнаружено.

При отравлении борной кислотой у людей развиваются симптомы гастроэнтерита, гепатита, нефроза, отека мозга, повышается экскреция фосфатов (Москалев Ю.И., 1985). Суточное поступление бора с пищевым рационом составляет 1,1 мг. Средняя концентрация в воде $11,4 \cdot 10^{-6}$ %, что соответствует суточному поступлению бора – 0,23 мг. Бор почти полностью всасывается из желудочно-кишечного тракта (Калистратова В.С., 1990).

Бор определяется во всех тканях человека и животных. По данным Дж. Эмсли (1993), мышечная ткань содержит его в количестве $(0,33-1,00) \cdot 10^{-4}$ %, костная ткань – $(1,1-3,3) \cdot 10^{-4}$ %, кровь – 0,13 мг/л. Содержание бора в костях зависит от возраста. У четырехнедельных крысят обнаружено в скелете 56 % общего количества, у взрослых – 20 %. Бор присутствует в волосах в концентрации 0,2-0,8 мг/100 г, суточное выделение его с ними составляет около 0,75 мкг (Калистратова В.С., 1990).

Основным путем выделения бора из организма является моча. У человека с мочой экскретируется 77 % бора, поступившего в организм, с калом – около 21 %. Соотношение экскреции этого элемента с мочой к его выведению с калом равно 3,7; кратность накопления в организме 15,4. Биологический период полувыведения бора равняется 11 сут., что свидетельствует о быстром обновлении в организме человека растворимых соединений этого элемента (Москалев Ю.И., 1985).

4.3.2. Ванадий

«Если бы не было ванадия, – не было бы автомобиля», – сказал Форд, начавший свою карьеру именно с удачного применения ванадиевой стали для осей машин. «Если бы не было ванадия, – не было бы животных», – сказал Я.В. Самойлов, известный минералог, когда в крови голотурий было открыто до 10 % этого элемента.

А.Е. Ферсман, 1959

Ванадий обладает высокой биохимической активностью. Его соли являются активными катализаторами окисления гидроксильных соединений: гидрокситриптамина, гидрокситриптофана, гидроксиндола уксусной кислоты, гидрокситирозина, адреналина.

Ю.И. Москалев, 1985

4.3.2.1. Химия и история открытия ванадия

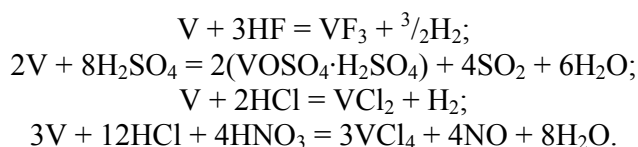
Ванадий – химический элемент V группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 23 и атомной массой 50,942; металл серо-стального цвета. В природе встречаются два изотопа ванадия: ^{50}V и ^{51}V , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 0,25 и 99,75 %. Изотоп ^{50}V слабо радиоактивен, период полураспада составляет $3,9 \cdot 10^{17}$ лет. Искусственно получены изотопы ^{48}V и ^{49}V с периодом полураспада соответственно 15,98 сут. и 331 сут.

Электронная структура атома ванадия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$; атомный радиус 132,1, ионный: $\text{V}^{2+} - 72$, $\text{V}^{3+} - 65$, $\text{V}^{4+} - 61$, $\text{V}^{5+} - 59$ пм; электроотрицательность по Полингу 1,63, по Оллреду 1,45; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,30, по Клементи 4,98, по Фрезе-Фишеру 6,65 (Эмсли Дж., 1993).

«В давние-давние времена на далеком севере жила Ванадис, прекрасная и любимая всеми богиня. Однажды кто-то постучался в ее дверь. Богиня удобно сидела в кресле и подумала: «Пусть он постучит еще раз». Но стук прекратился, и кто-то отошел от дверей. Богиня заинтересовалась: кто же этот скромный и неизвестный посетитель? Она открыла окно и увидела того, кто уходил. «Увы, – сказала она себе. – Это не кто иной, как старина Велер. Конечно, он вполне заслуживает внимания. Если бы он проявил немного больше интереса, он бы получил его». Через несколько дней богиня вновь услышала, что кто-то стучится к ней, но на этот раз стук настойчиво продолжался до тех пор, пока она не встала и не открыла дверь. Перед ней стоял молодой красавец Нильс Селфстрем. Очень скоро они полюбили друг друга, и у них появился сын, получивший имя Ванадия. Это и есть имя того нового металла...». В такой аллегорической форме И. Берцелиус в письме к Ф. Велеру от 28 января 1831 г. рассказал историю открытия ванадия. Но в своем рассказе он упустил, что в комнату богини Ванадис еще раньше стучался мексиканский химик и минеролог Андрес Мануэль дель Рио, который еще в 1801 г. обнаружил в свинцовой руде никогда не встречавшийся прежде элемент и назвал его панхром, или всецветный (вследствие различных окрасок его окислов), а затем эритроний, т. е. красный (из-за красной окраски, приобретаемой его солями под действием кислот и при нагревании). Но, усомнившись в собственных выводах, А. дель Рио

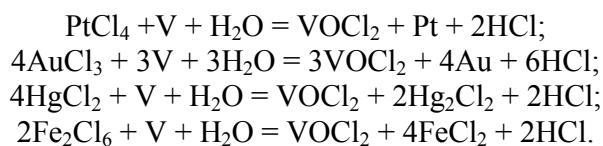
отказался от своего открытия, решив, что встретился с недавно открытым хромом. И в Европу была отправлена статья А. дель Рио «Открытие хрома в свинцовой руде из Цимапана». Ее образец проанализировал в 1809 г. французский химик А. Колле-Декоти и подтвердил ошибочное мнение мексиканского профессора. Ошибочное потому, что ведь А. дель Рио действительно открыл ванадий. Трудно установить причины его неуверенности в достигнутых результатах. В 1832 г. после вторичного обнаружения ванадия А. дель Рио писал в учебнике по минералогии, что наблюдавшийся им некогда минерал был вовсе не хромом, а ванадием. Но честь открытия ванадия принадлежит не А. дель Рио, а шведскому химику Н.Г. Селфстрему, работавшему у И. Берцелиуса. Это он выделил в 1830 г. из минерала, найденного в руднике Таберг, неизвестный новый элемент. Н.Г. Селфстрем назвал его ванадием в честь легендарной Ванадис – Богини красоты древних скандинавов. Это открытие доставило немалое огорчение немецкому химику Фридриху Велеру. Незадолго до того, как открытие нового элемента было предано гласности, Ф. Велер изучал ту самую свинцовую руду из Цимапана, в которой 30 лет назад А. дель Рио обнаружил эритроний. Ф. Велер, как сообщил он в письме Ю. Либиху 2 января 1831 г., уже нашел в этой руде кое-что новое. Однако, работая с парами фтороводорода, Ф. Велер отравился и на несколько месяцев прекратил всякую деятельность. Можно представить себе его досаду, когда он узнал об открытии Нильса Селфстрема. Что оставалось делать Ф. Велеру после этого несомненного открытия коллеги? В письме к своему другу он писал: «Я был настоящим ослом, что проглядел новый элемент в бурой свинцовой руде, и прав был Берцелиус, когда он не без иронии смеялся над тем, как неудачно и слабо, без упорства стучался я в дом богини Ванадис». И. Берцелиус утешал своего коллегу и друга. Он писал, что химик, открывший способ искусственного получения органического вещества (Ф. Велер синтезировал мочевины), вполне может отказаться от притязаний на приоритет открытия нового элемента, поскольку можно открыть десять неизвестных элементов при такой же затрате ума. На русском языке название «ванадий» было введено в употребление Г.И. Гессом (Ферсман А.Е., 1959; Казаков Б.И., Грузинов Е.В., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Ванадий дает соединения, отвечающие валентностям 2, 3, 4 и 5; соответственно этому известны окислы: VO и V₂O₃ (имеющие основной характер), VO₂ (амфотерный) и V₂O₅ (кислотный). Соединения двух- и трехвалентного ванадия неустойчивы и являются сильными восстановителями. При комнатной температуре ванадий устойчив к действию воды, но реагирует с концентрированными HF, HNO₃, HClO₃, HClO₄, с царской водкой, а при нагревании – взаимодействует с газообразным HCl, концентрированной H₂SO₄ и разбавленной HNO₃:



При нагревании на воздухе выше 300°C ванадий поглощает кислород и становится хрупким. При 600-700°C ванадий окисляется с образованием

пятиокси V₂O₅, а также и низших окислов. При нагревании ванадия выше 700°C в токе азота образуется нитрид VN. С углеродом он взаимодействует при высокой температуре, давая тугоплавкий карбид VC. Ванадий вытесняет платину, иридий, радий и золото из растворов их солей и восстанавливает ионы Hg²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ до Hg₂²⁺, Cu⁺, Fe²⁺, превращаясь в соединения четырехвалентного ванадия:



При нагревании ванадий взаимодействует с галогенами, серой, бором и кремнием (Романьков Ю.И., Ковальский В.В., 1971; Рипан Р., Четяну И., 1972).

4.3.2.2. Распространение ванадия в природе

Кларк ванадия в земной коре равен 0,03 %, почвы – 0,01, морской воды – 5·10⁻⁸, растений – 1·10⁻⁴, животных – 1·10⁻⁵ % (Виноградов А.П., 1957).

«Ванадий, прежде всего – металл пустынь: он боится воды, которая легко растворяет его и разносит по земной поверхности его атомы; он боится кислых почв наших средних и северных широт. Он находит себе «успокоение» лишь в южных широтах, где много кислорода в воздухе, где разрушаются жилы сернистых руд. В горячих песках Родезии и на его родине, в залитой солнцем Мексике, среди агав и кактусов, он создает желто-бурые железные шляпы, бурые холмы, как шлемы воинов, покрывающие выходы сернистых газов». В такой лирической форме говорит А.Е. Ферсман (1959) о ванадии.

Ванадий относится к числу рассеянных элементов, в небольших количествах встречается почти повсеместно. Наибольшая концентрация ванадия свойственна титаномagnetитам, ильменитам, рутилам и сфенам. В осадочных образованиях он приурочен к соединениям железа, битумам, фосфатам, глинистым минералам (иллит), сульфидам (Холодов В.Н., 1968). Трех- и четырехвалентный ванадий способен изоморфно замещать Ti³⁺, Ti⁴⁺, Co³⁺, Fe³⁺, Nd³⁺, Ta⁵⁺, Cr⁴⁺, Ca²⁺, Al³⁺. На способность ванадия к изоморфизму влияет не только близость величины ионного радиуса, но и тип кристаллической решетки. Так, он способен замещать алюминий в шестерной координации (слюда, пироксены, гранаты, шпинели) и не способен замещать его в четверной координации (полевые шпаты). Пятивалентный ванадий склонен к изоморфному замещению Be²⁺, P⁵⁺, Se⁶⁺, Cr⁶⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺ и As⁵⁺ (Холодов В.Н., 1968).

Известно около 65 ванадийсодержащих минералов. Наиболее важные из них: патронит V₂S₅, карнотит K₂(VO₂)₂(VO₄)₂·3H₂O, ванадинит Pb(VO₄)₃Cl, роскоэлит (колорадская ванадиевая слюда) KV₂[Al₂Si₃O₁₀](OH)₂, тюямунит Ca(VO₂)₂(VO₄)₂·8H₂O. В числе других минералов ванадия можно назвать: ванадомагнетиты, титанованадомагнетиты, деклуазит и его разновидности, колсонит, ферванит, россит, сульванит и пухерит. Соединения ванадия обнаружены в спектре Солнца, в метеоритах, в вулканической лаве, золе и породах, в базальтах различного происхождения (Рипан Р., Четяну И., 1972).

В таблице 21 (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989) приведены данные по содержанию ванадия в почвообразующих породах. Как видим, несмотря на широкие вариации содержаний ванадия в главных типах почвообразующих пород, этот элемент концентрируется преимущественно в основных породах и сланцах.

Таблица 21. Содержание ванадия в почвообразующих породах, мг/кг

Осадочные породы	Содержание	Магматические породы	Содержание
Глинистые осадки	80–130	Ультраосновные	40–100
Сланцы	100–130	Основные	200–250
Песчаники	10–60	Средние	30–100
Известняки	10–45	Кислые	40–90

Разные по генезису, механическому и химическому составу почвообразующие породы различаются по содержанию ванадия. Наиболее высоким содержанием этого элемента отличается шунгитовая морена, имеющая ограниченное распространение в Карелии и представляющая темную углеродистую породу с высоким содержанием кальция, магния и некоторых микроэлементов (Тойкка М.А., 1961). Высокое содержание ванадия характерно и для красноземной коры выветривания (Грузия), где оно колеблется в пределах 180-200 мг/кг, а также для элювия пермских красноцветов (Архангельская область, Пермское Предуралье) и красноцветных триасовых пород (Оренбургская область) – 140-160 мг/кг. Выше среднего содержание ванадия в ленточных глинах Карелии (около 108 мг/кг), а также в тяжелосуглинистой и суглинистой морене (Архангельская область, Карелия, Московская область) – около 110 мг/кг, в то время как в покровных суглинках (Московская и Калужская области) содержание ванадия меньше (до 90 мг/кг). Желто-бурые карбонатные покровные суглинки Кировской области содержат ванадия больше (115-125 мг/кг), что связано с более тяжелым их механическим составом и с примесью элювия пермских красноцветов, обогащенных ванадием. Более низкое содержание ванадия характерно для лессов и лессовидных суглинков (Курская, Львовская области, Голодная степь – около 80 мг/кг), а также желто-бурых карбонатных суглинков Прикаспийской низменности (около 75 мг/кг). Суглинистые аллювиальные отложения содержат заметно больше ванадия по сравнению с флювиогляциальными песчаными и супесчаными наносами, отличающимися низким содержанием ванадия (Добрицкая Ю.И., 1972).

В почвообразующих породах Краснодарского края количество ванадия подвержено значительным колебаниям и в некоторых из них в 1,5-2,0 раза превосходит кларк. В равнинной части края его наличие составляет 69-149 мг/кг, долин рек – 89-164 мг/кг, предгорно-горной зоне – 49-298 мг/кг. Высокое содержание ванадия обнаружено в лессовидных глинах и суглинках – 149,8 мг/кг. Мало его в лессовидных легких суглинках и соленосных третичных глинах – 89 мг/кг (Хлюпина М.И., 1973).

Слабое распространение ванадия в почвообразующих породах в значительной степени отражается на его содержании в сформированных на них

почвах. В соответствии с данными Ю.И. Добрицкой (1969), содержание ванадия в почвах бывшего СССР варьирует от 20 до 600 мг/кг, образуя регионы с содержанием элемента как ниже, так и выше кларка. Согласно А.П. Виноградову (1957), среднее содержание ванадия в почвах Русской равнины составляет около 100 мг/кг, а в зональных почвах мира – 90 мг/кг. Содержание этого элемента меняется в зависимости от свойств материнской породы: почвы, развившиеся на покровных суглинках, более богаты ванадием по сравнению с почвами, образовавшимися на морене, а почвы, развившиеся на песках, наиболее бедны этим элементом (Катальмов М.В., 1965).

Отмечается четко выраженная биологическая аккумуляция ванадия в верхнем, перегнойно-аккумулятивном горизонте дерново-подзолистых почв и, наоборот, пониженное его содержание в подзолистом горизонте вследствие вымывания в нижележащие слои (Аринушкина Е.В., Левин Ф.И., 1961). Содержание ванадия в почвенных горизонтах часто следует параллельно количеству в них железа (Виноградов А.П., 1957).

Наиболее высоким содержанием ванадия отличаются красноземы, меньшим – почвы тундры (Анспек П.И., 1990). Хотя А.П. Виноградов (1957) отмечает довольно высокое содержание этого элемента в почвах тундры по сравнению с почвами других зон, что, вероятно, связано с более высокой концентрацией его в нефелиновых сиенитах, являющихся коренными породами изученных им почв.

Богаты ванадием дерновые литогенные шунгитовые слабоподзоленные почвы Карелии. По данным М.А. Тойкки (1961), содержание элемента в этих почвах достигает до 600 мг/кг. Такое высокое содержание ванадия в шунгитовых почвах Ю.И. Добрицкая (1978) объясняет обогащенностью почвообразующей шунгитовой морены, имеющей своеобразный минералогический и петрографический состав и отличающейся наличием значительных количеств органического углерода, молибдена и других микроэлементов. Для этих почв характерно более низкое содержание ванадия в верхней части профиля с максимумом в горизонтах A_2B_1 и BC .

Средним содержанием ванадия характеризуются серые лесные и дерново-лесные старопойменные почвы, развитые на высоких надпойменных террасах на слоистом песчано-суглинистом аллювии. В этих почвах отмечено увеличение содержания элемента в иллювиальном горизонте. Черноземы содержат ванадия больше; в них распределение ванадия по генетическим горизонтам коррелирует с количеством органического вещества. В каштановых и сероземных почвах количество ванадия уменьшается, но в сероземах верхние горизонты богаче нижних. Горные почвы содержат наиболее высокие количества ванадия, что обусловлено его значительным содержанием в породах (Добрицкая Ю.И., 1969).

Довольно равномерное содержание ванадия характеризуется для почвенного покрова Украины. Так, для почв Донбасса, по данным А.И. Александровой, Л.П. Головиной и М.Н. Лысенко (1980), среднеарифметическая величина общего содержания элемента ниже кларка и изменяется в пределах от 27 до 69 мг/кг при колебаниях для отдельных разностей от 10 до 130 мг/кг. В соответствии с полученными данными, почвы Донбасса по общему содержанию ванадия в пахотном слое разделены на пять групп:

Группа	Содержание ванадия, мг/кг почвы
I	20-30
II	30-40
III	40-50
IV	50-60
V	более 60

Первая группа, с минимальным содержанием ванадия, представлена в Донбассе дерновыми песчаными и глинисто-песчаными, преимущественно неоглеенными, почвами, которые залегают в комплексе со слабогумусированными песками и черноземными песчаными почвами. Бедность этих почв микроэлементами, в т. ч. и ванадием, является следствием их низкого содержания в песчаных породах. Вторая группа, со средним общим содержанием ванадия в пределах 30-40 мг/кг, охватывает преимущественно солонцеватые почвы – черноземы остаточного солонцеватого на глинах, лугово-черноземные глубокосолонцеватые почвы на тяжелосуглинистых лессовидных суглинках, луговые солонцеватые почвы на легкосуглинистых почвах. В третью группу включены черноземы обыкновенные малогумусные неглубокие на лессах и лессовидных суглинках, черноземы солонцеватые преимущественно на глинах и черноземы обыкновенные мало- и среднегумусные тяжелосуглинистые глубокие на лессах и лессовидных суглинках. Четвертая группа охватывает черноземы обыкновенные среднегумусные на лессах, черноземы мощные среднегумусные на лессах, черноземы и дерновые карбонатные почвы на элювии карбонатных пород и черноземы обыкновенные малогумусные глинистые на лессах. Юг и юго-восток Донбасса, включая район г. Луганска, занимают почвы с наиболее высоким в регионе содержанием ванадия, которые объединены в пятую группу. Это преимущественно луговые солонцеватые почвы, а также черноземы и дерновые почвы щебнистые на элювии плотных некарбонатных пород.

Значительным колебаниям подвержено содержание ванадия в почвах Северного Кавказа. Так, Н.Г. Зырин и Г.Д. Белицина (1962) на большей части территории Дагестана отметили повышенное содержание ванадия – от 100 до 350 мг/кг. По их данным, высоким содержанием элемента отличаются почвы Приморской низменности и Восточного предгорья – 250-350; в почвах района Терско-Сулакской низменности содержание ванадия лежит в пределах 100-200; в отдельных районах среднегорного Дагестана запасы ванадия оцениваются в 100-250 мг/кг.

В.В. Акимцев, А.В. Болдырева, С.Н. Голубев и др. (1962) при спектральном анализе нашли в черноземах Ростовской области ванадия от 67 до 113 мг/кг при равномерном распределении по профилю. В каштановой зоне той же области количество элемента уменьшается по мере снижения в почвах гумуса, в них найдено 35-91 мг/кг ванадия. Наблюдается его накопление в солонцовых горизонтах. В луговых почвах поймы его количество близко к содержанию в черноземах. Меньше всего ванадия имеют серо-пески – 19 мг/кг.

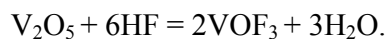
Согласно Д.И. Зильфугарлы и М.Н. Мадатова (1961), содержание ванадия в почвах Азербайджана колеблется от 38 до 220 мг/кг и в среднем составляет 125 мг/кг. А.Н. Гюльяхмедов и С.Г. Дадашева (1961) в тугайных

почвах Большого Кавказа нашли от 6 до 34 мг/кг ванадия с равномерным распределением его по профилю. Е.М. Родина (1961) в верхних горизонтах каштановых почв Ставропольского края определила его до 80 мг/кг.

Содержание ванадия в почвах Краснодарского края колеблется в пределах 70-200 мг/кг. Такие колебания связаны с разнообразием почвенно-биогеохимической обстановки региона (Тонконоженко Е.В., 1973). Наибольшей обеспеченностью этим элементом (130-150 мг/кг) отличаются черноземы малогумусные карбонатные и слитые. Значительно меньше ванадия в каштановых почвах, а также черноземах слабогумусных и малогумусных выщелоченных. Каштановые солонцеватые почвы характеризуются довольно высоким его содержанием (140 мг/кг). В них ванадий концентрируется вместе с карбонатами и легкорастворимыми солями. Почвы речных пойм равнинной части края являются аккумуляторами ванадия. Тяжелые луговые почвы пойм рек Кубани, Белой и Лабы обогащены этим элементом (в среднем 138 мг/кг); мало обеспечены им легкие аллювиальные луговые почвы.

Помимо естественных факторов, определяющих концентрацию ванадия в почве, имеет место и техногенное его накопление. Несмотря на ограниченность данных, безусловным является тот факт, что промышленная переработка полезных ископаемых, а также сжигание угля и нефти может приводить к его накоплению в почвах. Так, М.Ф. Кузнецовым и М.А. Исаевым (1988) определено повышенное содержание этого элемента по сравнению с фоновым в зоне действия бывших медеплавильных заводов г. Ижевска. Накопление ванадия в аллювиальных луговых почвах юго-восточной части Малого Кавказа связано с функционированием нефтедобывающих и перерабатывающих предприятий (Кулиев И.А., 1988). Следует отметить, что наиболее серьезным источником загрязнения окружающей среды ванадием является сжигание нефтепродуктов, особенно мазута. Это объясняет повышение концентрации этого элемента в природных объектах (почва, вода, воздух, растения) в окрестностях крупных городов.

Т.В. Хабарова и В.А. Хабаров (1998) изучали особенности поведения техногенного ванадия. По их данным, в почве ванадий и его соединения значительно трансформируются. В почвенном растворе ванадий в форме пентаоксида диванадия (V_2O_5) взаимодействует с водой с образованием неустойчивой сильной кислоты $H_4[V_{10}H_2O_{28}]$, а также с кислотами, щелочными металлами. Так, в кислой среде образуются $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и соли диоксованадия – $(VO_2)_2SO_4$, $[V(H_2O)_5O]Cl_2$, ионы $[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$, $V_3O_9^-$ (Брикард Дж., 1982). При наличии в выбросах хлористоводородной и фтористой кислот возможны реакции:



Следует отметить, что образующиеся в почвах соединения ванадия растворимы в воде, мигрируют по почвенному профилю и могут поглощаться корнями растений (Хабарова Т.В., Хабаров В.А., 1998).

В соответствии с имеющимися литературными данными (Виноградов А.П., 1957; Добрицкая Ю.И., 1969; Любимова И.Н., 1979), на долю подвижного ванадия приходится 5-15 % его валового запаса в почвах. По

данным М.И. Хлюпиной (1973), содержание подвижного ванадия в почвах Краснодарского края невелико, не превышает 6 % общего его количества за исключением солончаковых, а также перегнойно-глеевых и торфяно-глеевых почв, где его около 12-13 % от валового запаса. Содержание подвижных соединений этого элемента во всех почвах края больше в верхней части гумусового горизонта и уменьшается вниз по профилю. Исключения составляют кислые горно-лесные бурые почвы, развивающиеся в условиях промывного водного режима.

В почвах ванадий может существовать главным образом в пятивалентном состоянии в виде ванадат-иона. Появление ванадил-иона VO^{2+} возможно лишь при очень низких значениях Eh и pH как продукта восстановления метаванадат-иона VO_3^- . Ванадил-ион, как правило, образует комплексы с органическим веществом почвы и глинистыми минералами. При этом коэффициент геохимического обогащения достигает значительных величин. Анионные формы ванадия (VO_4^{3-} , VO_3^-) отмечаются мобильностью и относительно высокой токсичностью для микробиоты почв (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Они способны сорбироваться на различных гидроокисях. В интервале pH 7,7-8,2 наилучшим сорбентом пяти- и четырехвалентного ванадия является гидроокись железа, за ней следует гидроокись марганца. Сорбированный ванадат-ион может оставаться в обменном состоянии, переходить в химически связанный или входить непосредственно в состав кристаллической решетки сорбента. При подщелачивании среды этот анион вытесняется гидроокисными ионами и переходит в раствор (Любимова И.Н., 1979).

Кроме полуторных окислов соединения ванадия активно сорбируют глинистые минералы. Анионы ванадия больше всего поглощаются двухслойными минералами из группы каолинита. Наибольшей емкостью поглощения катионов ванадия (V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^{2+}) обладают монтмориллонит, за ним следует нонтронит, наименьшая емкость поглощения у каолинита (Холодов В.Н., 1968).

Согласно данным М.М. Колгановой и А.Э. Канторовича (1966), ванадий подвижнее в умеренно восстановительной среде или сильно щелочных растворах, содержащих карбонаты. В то же время при наличии органического вещества в восстановленных условиях этот элемент может осаждаться так же, как в кислой среде, в присутствии калия или кальция. Ванадий сорбируется продуктами разложения растительного материала в интервале pH 1,5-7,0, максимум поглощения наблюдается при pH 3,0. Органическое вещество почв адсорбирует ванадий в диапазоне pH от 1,0 до 9,0. С гумусовыми веществами почв ванадат-ионы реагируют с восстановлением VO_3^- до VO^{2+} (ванадила), который и связывается непосредственно с органическим веществом (Любимова И.Н., 1979). Цикл ванадия в почве И.Н. Любимова (1979) изобразила в виде схемы (рис. 73).

И.Н. Любимова (1979), занимавшаяся изучением форм различных элементов в почвах, относительно ванадия считает необходимым выделить четыре группы соединений: 1) в кристаллической решетке минералов; 2) в адсорбированном состоянии на полутораокисях (Fe, Al) и глинистых минералах; 3) в комплексе с органическим веществом; 4) в виде легкорастворимых соединений.

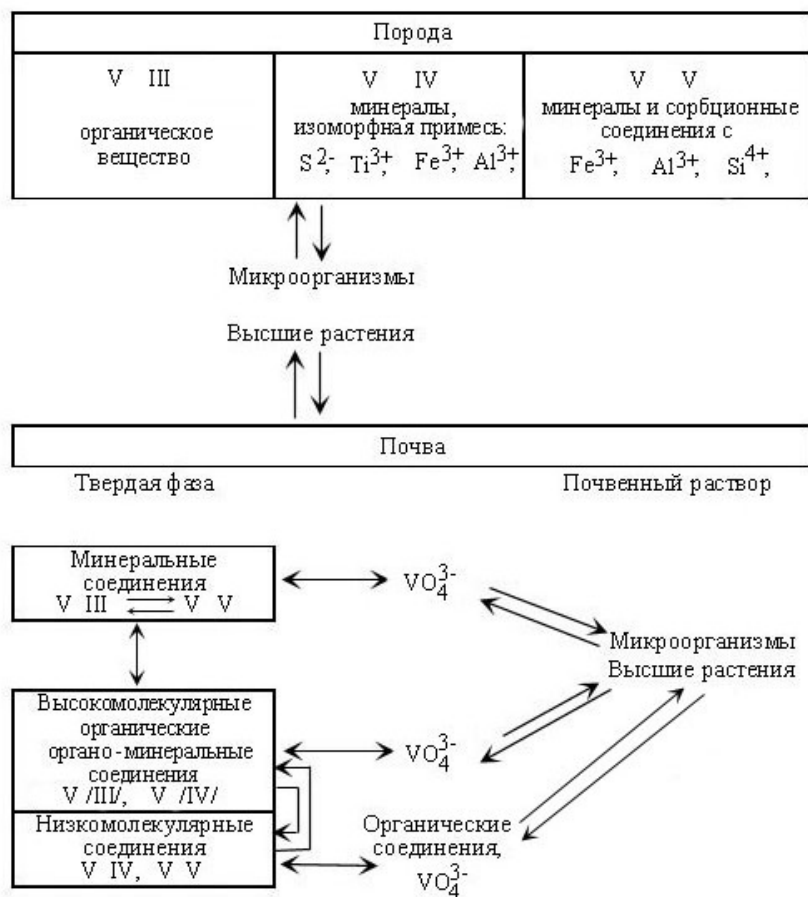


Рис. 73. Цикл ванадия в почве

Сведения о легкорастворимых и легкообменных соединениях ванадия дает вытяжка 1 н. NH_4Cl , а в случае нейтральных почв и 1 н. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Для извлечения соединений этого элемента с органическим веществом почвы используют 1 н. HCl , 0,5 н. H_2SO_4 и 0,1 н. NaOH вытяжки. О существовании легкообменных ванадат-ионов на минеральных компонентах почвы дает сведения 1 н. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ вытяжка.

Таким образом, формы соединений, подвижность и миграция ванадия в почве определяются: 1) содержанием и характером соединений его в почвообразующих породах; 2) составом и условиями формирования почвы, содержания в ней глинистых минералов, свободных полутораокисей железа и алюминия, реакции среды, водного и окислительно-восстановительного режимов; 3) равновесием между органическими и минеральными соединениями элемента в системе твердая фаза–почвенный раствор; 4) круговоротом в системе почва–растение.

Ванадий – важнейший компонент гидросферы Земли. Его содержание в водах колеблется от $4 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ мг/л. В нейтральных водах содержание ванадия обычно более $2 \cdot 10^{-1}$ мг/л не бывает. Содержание его водах повышается весной во время паводка. В водах Северо-Восточной Тувы содер-

жание ванадия 10^{-4} - 10^{-3} мг/л, в водах Западного Саяна – $4 \cdot 10^{-3}$ мг/л. В Сибири среднее содержание ванадия в водах $1,6 \cdot 10^{-3}$ мг/л, максимальное – $8,7 \cdot 10^{-2}$ мг/л. В водах рек Краснодарского края, в т. ч. используемых для орошения риса, ванадия содержится $1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

А.М. Овчинников (1970) относит ванадий к элементам, неравномерно распределяющимся в природных водах. Он не обнаруживает связи с какой-либо определенной рудной формацией, но чаще всего встречается в водах редкометалльных, а также свинцово-баритовых месторождений. Гидрохимия ванадия обусловлена тремя формами, в которых он встречается. Трехвалентный ванадий связан с железосодержащими силикатами, но его соединения малоподвижны в водных растворах. В результате окисления этих силикатов образуется другая, подвижная форма ванадия; третья форма представляет собой сложные комплексные соли, трудно растворимые в щелочной среде (ванадаты свинца, цинка, меди). Имеются данные о существовании в водах ионов VO_2^{2+} и $V(OH)_4^+$ (Овчинников А.М., 1970).

4.3.2.3. Значение ванадия в жизни растений

Первое сообщение о присутствии ванадия в золе растений принадлежит E. Vecchi (1879). В 1942 г. D. Bertrand констатировал присутствие этого элемента в 62 видах растений. Спустя 8 лет он сделал обстоятельный обзор литературы за 1879-1950 гг. по количественному содержанию ванадия в растениях, принадлежащих к различным ботаническим семействам (Bertrand D., 1950).

Ванадий легко поглощается корневой системой растений, а некоторые их виды обладают способностью активно концентрировать этот элемент. Н.С. Петрунина (1974), обобщив материалы по этому вопросу, показала, что в некоторых бриофитах и низших грибах из районов рудной минерализации содержание ванадия достигало 180 мг/кг сухой массы.

Ванадий пассивно адсорбируется корнями. Интенсивность ванадия поглощения растениями прямо пропорциональна его концентрации в растворе и зависит от pH среды. Катионы VO^{2+} , характерные для кислой среды, корневой системой поглощаются интенсивнее, чем анионы VO_3^- и HVO_4^{2-} , преобладающие в нейтральных и щелочных растворах. Однако как катионные, так и анионные формы ванадия способны образовывать хелаты, что значительно облегчает его поглощение из почвенного раствора растениями. Какой-либо заметной корреляции между формами ванадия в почвах и растениях не обнаружено. В процессе поглощения высшими растениями присутствуют процессы биотрансформации ванадия из ванадата VO_3^- в ванадил VO^{2+} при поглощении их растениями. Восстановление ванадия в растениях имеет большое физиолого-биохимическое значение, поскольку V^{5+} является потенциальным ингибитором многих ферментов, которые остаются безучастными к восстановленным формам V^{4+} . Это дало основание предположить о присутствии в растительных тканях ванадия в восстановленной четырехвалентной форме (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Высшие растения содержат ванадия в среднем около 1,0 мг/кг сухой массы. Пределы же его накопления в растениях значительно колеблются и обусловлены, главным образом, видовой принадлежностью растительных организмов и общей экологической обстановкой. Наиболее богаты этим

элементом бобовые растения, наименее – плодово-ягодные культуры, злаковые занимают промежуточное положение между ними. Больше ванадия содержится в корнях и листьях, меньше – в стеблях и семенах. Богаты этим элементом клубеньки бобовых растений; содержание ванадия в них достигает 3-4 мг/кг сухого вещества (Bertrand D., 1952).

Ванадий вообще слабо поглощается растениями. В золе растений его может быть в 2-3 раза меньше, чем в почве. Е.В. Тонконоженко и М.И. Хлюпиной (1973) обнаружены отчетливые различия в степени биогенной концентрации этого элемента в биомассе растений, принадлежащих к различным ботаническим семействам. По их данным, наибольший коэффициент биологического потребления – у люцерны и риса. С урожаем зерна риса из почвы выносятся в среднем 3,45 г/га, листьями и стеблями – 118,2 г/га. Сравнительно много ванадия отчуждается с урожаем бобовых (24-110 мг/кг) и значительно меньше выносятся с урожаем зерновых культур, табака и свеклы. Хозяйственный вынос элемента растениями из почвы колеблется в широких пределах: от 4-6 до 20-180 г/га в зависимости от почвенно-климатических условий, биологических особенностей культуры и ее урожайности.

Функции ванадия связаны с: 1) фиксацией атмосферного азота (Крылова Н.Б., 1964); 2) дыхательным газообменом (Петербургский А.В., Кудряшов В.С., Тормасова Е.Е., 1977); 3) фотосинтетической деятельностью (Камынина Л.М., 1967; Хлюпина М.И., Тонконоженко Е.В., Алешин Е.П. и др., 1976) и 4) липоидным, нуклеиновым и углеводным обменами растения (Сапрыкин Ф.Я., 1984; Чумаченко И.Н., 1989).

Ванадий стимулирует фиксацию атмосферного азота и рост *Azotobacter* в культурах. Внесение его в почву увеличивает количество свободноживущих азотфиксирующих микроорганизмов. Он необходим целому ряду видов *Azotobacter* для фиксации атмосферного азота. Ванадий может заменять молибден в качестве катализатора процесса фиксации атмосферного азота у целого ряда свободноживущих микроорганизмов. Максимальный эффект ванадия при этом составляет 50-80 % эффекта молибдена (Нансон А., 1962).

А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989) отмечают, что ванадий является специфическим катализатором в процессах фиксации молекулярного азота клубеньковыми бактериями рода *Rhizobium*, а в качестве переносчика N_2O может частично замещать в этой функции молибден. Ванадий способен замещать молибден в нитрогеназе, чем и объясняется его влияние при выращивании культур в условиях молибденовой недостаточности. Исследованиями А.В. Петербургского и Е.Е. Тормасовой (1969) установлено, что ванадий дополняет и усиливает действие молибдена и, кроме того, самостоятельно повышает фиксацию молекулярного азота бобовыми, а на сильнокислых почвах обеспечивает такой же эффект, как и молибден. Вместе с тем имеется ряд работ, свидетельствующих об очень слабом воздействии ванадия на азотфиксацию клубеньковыми бактериями. По мнению Я.В. Пейве (1961), это связано с обеспеченностью молибденом: при его наличии положительное влияние ванадия незначительное.

Экспериментальные данные, полученные Я.В. Пейве, М.Г. Воронковой, Н.Н. Ивановой и др. (1967), свидетельствуют о повышении активности нитратредуктазы под воздействием ванадия в процессе азотфиксации у бобовых

культур. Как показала L. Catalina (1966), повышение активности нитратредуктазы под воздействием ванадия наблюдается также и у не бобовых растений. Это дает основание предположить об участии ванадия в азотном обмене растений. Косвенным подтверждением этого служит и отмеченное многими исследователями положительное влияние микроэлемента на содержание азота и белка в растениях. Так, Э.Ф. Гасс и А.А. Исакова (1968) наблюдали значительное увеличение содержания азота в зеленой массе кормовых бобов при предпосевной обработке семян ванадием во все фазы вегетации растений. Ю.Г. Карягин и А.Т. Бойко (1973) отметили повышение содержания азота в надземных вегетативных органах и корнях сои при предпосевной обработке семян ванадием. А.В. Петербургский (1964; 1965) сообщает о повышении содержания белкового азота в листостебельной массе клевера при некорневой подкормке растений ванадием. А.П. Кеворков и В.С. Кудряшов (1972) установили положительное влияние микроэлемента на содержание белка в зерне гороха. В наших опытах использование ванадия для предпосевной обработки семян риса положительно сказалось на потреблении, утилизации и реутилизации растениями азота. Как свидетельствует А.В. Петербургский (1981), ванадий способствует не только поступлению азота, но и ускоряет синтез амидов, аминокислот и белков.

Ванадий, повышая содержание аскорбиновой кислоты, оказывает влияние на дыхательный газообмен растений: аскорбиновая кислота, являясь переносчиком водорода, тесно связана со всей системой ферментов, участвующих в дыхательном газообмене растений, поэтому по содержанию отдельных форм аскорбиновой кислоты судят в определенной степени о скорости процессов окисления и восстановления в общем обмене веществ в растениях. А.В. Петербургский и Е.Е. Тормасова (1969) показали увеличение содержания аскорбиновой кислоты в растениях гороха под влиянием ванадия. Аналогичные данные приводит В.С. Кудряшов (1970).

В опытах А.В. Петербургского и Е.Е. Тормасовой (1969) с песчаной культурой содержание аскорбиновой кислоты в листьях гороха заметно изменялось по фазам вегетации растений. В контрольном варианте листья четвертого яруса 20-дневных растений содержали 57 мг % аскорбиновой кислоты; в период закладки репродуктивных органов содержание ее в листьях увеличивалось до 65,5 мг %; в фазу цветения оно достигало 68 мг %. Содержание аскорбиновой кислоты в эти периоды при внесении ванадия в дозе 0,75 мг/кг песка составляло соответственно 65,0, 75,5 и 78,0 мг % на сырую массу. В опытах В.С. Кудряшова (1970) с почвенной культурой содержание аскорбиновой кислоты в листьях гороха также значительно увеличивалось как при внесении ванадия в почву (дозы 0,5-2,0 мг/кг), так и при обработке им семян (1,25 и 2,5 %-ный растворы ванадата аммония). Если на фоновом варианте опытов ($P_{0,5}K_{0,5}$, г/сосуд) содержание аскорбиновой кислоты в период цветения растений не превышало 53-68 мг %, то при внесении ванадия в почву в дозе 1,0 мг/кг оно повышалось до 70-81 мг %, а при обработке семян 1,25 и 2,5 %-ными растворами ванадата аммония – до 62-76 мг % и 60-78 мг % соответственно.

Аналогичное влияние ванадия на содержание аскорбиновой кислоты отмечено Л.М. Камыниной (1967). Если в контрольном варианте содер-

жание аскорбиновой кислоты составляло (по годам) 103,0, 137,2 и 93,4 мг %, то в листьях растений, семена которых были обработаны 1,25 %-ным раствором ванадата аммония, оно увеличивалось соответственно до 149,8, 164,8 и 103,8 мг %.

Одной из главных физиологических функций зеленых растений является их фотосинтетическая деятельность. Многочисленные исследования свидетельствуют о причастности ванадия к этому процессу. Л.М. Камынина (1965) и Е.Е. Тормасова (1970) в экспериментах, выполненных на горохе, установили, что этот элемент способствовал увеличению содержания хлорофилла и каротиноидов в листьях. Аналогичные данные получены А.В. Петербургским и Б.А. Николовым (1970) для фасоли и сои. В. Sing (1971) были проведены исследования на кукурузе в песчаной культуре. Ванадий вносили в субстрат в дозах от 0,05 до 1,25 мг/кг. Установлено, что при использовании этого микроэлемента интенсивность фотосинтеза в растениях возрастала в течение 8 недель, в то время как на контроле в течение 6 недель лучшей дозой ванадия была 0,25 мг/кг, но даже при наибольшей дозе (1,25 мг/кг) растения медленнее теряли фотосинтетическую активность вследствие пожелтения и усыхания листьев после цветения. Дозы ванадия 0,05-0,25 мг/кг повышали содержание хлорофилла, белкового азота и фосфора в растениях. Увеличение дозы микроэлемента приводило к угнетению растений, снижению количества пигментов, азота и фосфора. Улучшение основных показателей фотосинтетической деятельности растений под влиянием ванадия наблюдали в вегетационном и полевом опытах с рисом М.И. Хлюпина, Е.В. Тонконоженко, Е.П. Алешин и др. (1976). Ими установлено, что при предпосевной обработке семян риса 0,04 % раствором микроэлемента на 41-46 % возрастает накопление пластидных пигментов. Причем, наиболее интенсивно это происходит в период 3-5 листьев. Авторы считают, что накопление хлорофиллов **а** и **б** в листьях растений оказывает положительное влияние на закладку репродуктивных органов, а в дальнейшем они используются как запасное азотистое вещество. Подтверждением этому являются исследования В.Н. Любименко (1935), которым была изучена возможность использования азота хлорофиллбелкового комплекса формирующимися генеративными органами растений. М.И. Хлюпина, Е.В. Тонконоженко, Е.П. Алешин и др. (1976) отметили увеличение удельной массы листьев в общей биомассе в вегетативный период развития растений риса под воздействием ванадия. Влияние этого микроэлемента проявлялось в более интенсивном нарастании площади листьев и накоплении фотосинтетических пигментов, а также в лучшем сохранении их в активном состоянии в течение всего вегетационного периода риса.

Усилении роста растений риса наблюдается при внесении ванадия в почву из расчета 150 мг/кг. Предпосевная обработка семян риса этим элементом способствует активному накоплению наземными органами массы сухого вещества, повышению высоты растений и длины корней.

П.А. Власюк и Т.А. Кузнецова (1972) сделали сообщение о влиянии ванадия на ингибированные нуклеазы в рибосомах, что связывается с ролью микроэлемента в биосинтезе белка и в торможении разрушающего действия этого фермента на генетическую структуру клетки. Ванадий ока-

зывает положительное влияние на углеводный обмен растения посредством изменения интенсивности дыхания и фотосинтеза.

Еще одним фактором, оказывающим существенное воздействие на рост и развитие растений, является потребление и утилизация элементов минерального питания. Исследования, проведенные в различных регионах со многими культурными растениями, свидетельствуют, что ванадий оказывает влияние на эти процессы. При этом его воздействие зависело от конкретных условий выполнения эксперимента. Так, В.С. Кудряшовым (1970) в полевых и вегетационных опытах на дерново-подзолистой почве при использовании предпосевной обработки семян ванадием и внесении его в почву наблюдалось заметное увеличение содержания азота в зерне и в зеленой массе гороха. Повышение выноса азота, фосфора и калия с урожаем гороха установлено также в опытах А.В. Петербургского (1965) и Б. Сабо (1964). М.И. Хлюпина, Е.В. Тонконоженко, Е.П. Алешин и др. (1976) наблюдали повышение содержания азота, фосфора и калия в растениях риса под воздействием ванадия. Б.А. Николов (1972) сообщает о положительном влиянии микроэлемента на поглощение растениями пшеницы и чечевицы азота и фосфора из питательной смеси.

Таким образом, ванадий участвует в важнейших физиолого-биохимических процессах в растениях, оказывает существенное влияние на потребление и утилизацию ими элементов минерального питания, а также на рост и развитие культурных растений.

4.3.2.4. Ванадий в организме человека и животных

Ванадий – постоянная составная часть животных организмов. Первое сообщение о его присутствии у животных сделал в 1911 г. М. Henze, который нашел 42000 мг/кг ванадия в крови асцидий, относящихся к подтипу хордовых. Физиологическая роль ванадия у асцидий связана с окислительно-восстановительными процессами – переносом электронов при помощи так называемой ванадиевой системы (Романов Ю.И., Ковальский В.В., 1971). По данным Ю.И. Москалева (1985), организм взрослого человека содержит примерно 10-25 мг ванадия, большая часть которого находится в костях, зубах и жировой ткани. Мышечная ткань его содержит $2 \cdot 10^{-6}$ %, костная ткань – $0,35 \cdot 10^{-6}$ %, кровь – около 0,0002 %. Относительное содержание ванадия в эритроцитах выше, чем в плазме (Заикина Т.И., 1990). Ежедневный прием элемента с пищей составляет 0,04 мг (Эмсли Дж., 1993). Органами наибольшего накопления ванадия являются почки, печень и легкие (Рощин А.В., 1968). Ванадий поступает через желудочно-кишечный тракт и в результате вдыхания атмосферной пыли. Этот элемент обладает высокой биохимической активностью; является важнейшим микроэлементом для костной ткани, способствуя осаждению солей кальция и увеличивая устойчивость зубов к кариесу (Москалев Ю.И., 1985). В.Я. Шустов (1967) сообщает об антианемических свойствах ванадия. Согласно Л.Р. Ноздрюхиной (1977), гемостимулирующий эффект обусловлен блокированием окислительно-восстановительной системы переносчиков водорода, что ведет к гипоксии и раздражению костного мозга.

4.3.3. Иод

Все пронизано иодом: твердая земля и горные породы, даже самые чистые кристаллы прозрачного горного хрусталя или исландского шпата содержат в себе довольно много атомов иода. Значительно больше его содержится в морской воде, очень много – в почвах, в проточных водах, еще больше в растениях, животных и в человеке. Мы поглощаем иод из воздуха, который весь насыщен его парами; мы вводим иод в свой организм с пищей и водой. Жить без иода мы не можем.

А.Е. Ферсман, 1959

4.3.3.1. Химия и история открытия иода

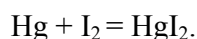
Иод — химический элемент VII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 53 и атомной массой 126,9045; относится к подгруппе галогенов, являющихся самыми активными в химическом отношении неметаллами. Природный иод состоит из одного стабильного изотопа ^{127}I . Известны радиоактивные изотопы ^{123}I , ^{125}I , ^{129}I и ^{131}I с периодом полураспада соответственно 13,1 ч, 59,9 сут., $1,67 \cdot 10^7$ лет и 8,040 сут.

Электронная структура атома иода: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$; ковалентный радиус 133,3, ионный: I^- – 220, вандерваальсов – 215 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,66, по Оллреду 2,21; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 7,60, по Клементи 11,61; по Фрезе-Фишеру 14,59 (Эмсли Дж., 1993).

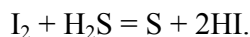
Иод открыт в 1811 г. французским химиком Б. Куртуа. Нагревая маточный рассол золы морских водорослей с концентрированной серной кислотой, он наблюдал выделение фиолетового пара, который конденсировался в виде темных блестящих пластинчатых кристаллов. У него были все основания объявить об открытии нового химического элемента. Но, по всей видимости, не было в этом достаточной уверенности, а лаборатория исследователя была слишком бедной и плохо оборудованной для проведения более точных анализов. Поэтому Б. Куртуа обратился к своим коллегам Ш. Дезорму и Н. Клеману с просьбой продолжить его исследование в их лаборатории. Кроме того, он просил сделать сообщение о его открытии в каком-нибудь научном журнале. Этим обстоятельством объясняется, почему статья об открытии нового вещества господином Куртуа в соли из щелока появилась в журнале «Annales de chimie et de physique» за подписями Н. Клемана и Ш. Дезорма только в 1813 г., спустя два года после действительного обнаружения элемента. Доказательство элементарной природы иода независимо друг от друга дали в 1813 г. Ж. Гей-Люссак и Х. Дэви. Французский химик предложил название «иод» для нового элемента (от греческого слова иодес, означающего «цвет фиалки»), английский ученый — «иодин». В русском языке привилось название, данное Ж. Гей-Люссаком (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

В соответствии с конфигурацией внешних электронов атома, иод проявляет в соединениях переменную валентность (степень окисления): -1 (в HI , KI), $+1$ (в HIO , KIO), $+3$ (в HIO_3 , KIO_3) и $+7$ (в HIO_4 , KIO_4). Химически иод

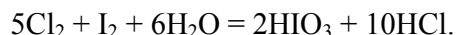
довольно активен, хотя и в меньшей степени, чем хлор и бром. С металлами иод при легком нагревании энергично взаимодействует, образуя иодиды:



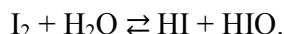
С водородом иод реагирует только при нагревании и не полностью, образуя иодистый водород. С углеродом, азотом, кислородом иод непосредственно не соединяется. Элементарный иод — окислитель, менее сильный, чем хлор и бром. Сероводород H_2S , тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и другие восстановители восстанавливают его до I^- :



Хлор и другие сильные окислители в водных растворах переводят его в IO_3^- :



При растворении в воде иод частично реагирует с ней:



В горячих водных растворах щелочей образуются иодид и иодат:



Адсорбируясь на крахмале, иод окрашивает его в темно-синий цвет; это используется в иодометрии и качественном анализе для обнаружения иода.

4.3.3.2. Распространение иода в природе

Кларк иода земной коры равен $3 \cdot 10^{-5} \%$, почвы — $5 \cdot 10^{-4}$, морской воды — $1 \cdot 10^{-6}$, растений — $1 \cdot 10^{-5}$, животных — $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4} \%$ (Виноградов А.П., 1957). Основные запасы иода в осадочной толще земной коры пространственно тяготеют к нефтегазоносным бассейнам (Лукашев К.И., Кудельский А.В., Шиманович В.М. и др., 1976). Кларки концентрации иода свидетельствуют о его дифференциации в биосфере в результате биогенного накопления — в почвах и иллах, испарения — в солоноватых озерах, приморских солончаках (рис. 74; Перельман А.И., 1972).

Геохимия иода в ландшафте определяется его активной водной и воздушной миграцией, а также интенсивным участием в биологическом круговороте (Александровская Е.И., 1979). Талассофильность и биофильность иода близки — 0,12 и 0,20. По талассофильности этот элемент близок к бору — 0,40, натрию — 0,42, селену — 0,08 и сильно уступает хлору — 111 и бромю — 30, значительно превосходя фтор — 0,0015. Биофильность иода также меньше чем хлора, брома и азота. По этому показателю иод ближе всего к мышьяку — 0,18, кальцию — 0,17, калию — 0,12 (Перельман А.И., 1972).

Иод образует небольшое число самостоятельных минералов, но присутствует во многих других в виде изоморфной примеси. К известным минералам иода относятся иодиды металлов, а также полигалиды, иодаты и периодаты: маршит CuI_2 , белленджерит $3\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, майерсит 4AgI , CuI_2 , сазезит $\text{Cu}(\text{IO}_3)(\text{OH})$, купроиодаргирит CuI_2 , AgI , шварцембергит $\text{Pb}_5(\text{IO}_3)\text{Cl}_3\text{O}_6$, иодаргирит AgI , дитцеит $7\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 8\text{CaCrO}_4$, иодэмболит $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$, лаутерит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, токорналлит $(\text{Ag}, \text{Hg})\text{I}$, кокцинит HgIO_3 .

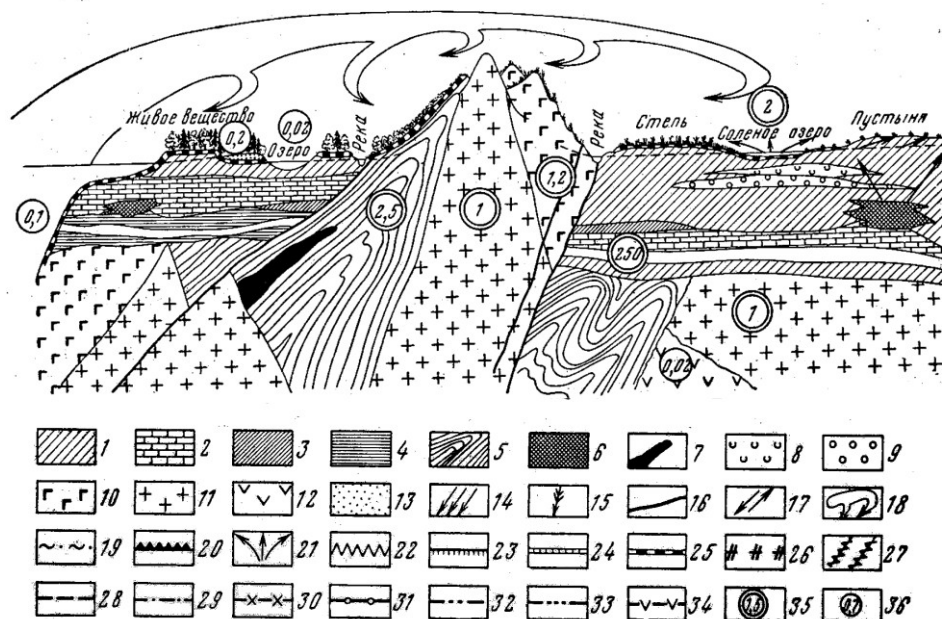


Рис. 74. Геохимия иода в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислое выщелачивание; 15 – сернокислое выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. Кларки концентрации: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

В зонах окисления иодных и серебросодержащих месторождений, расположенных в засушливых районах Австралии, Казахстана и Американского континента, образуются минералы иода, представляющие собой нерастворимые соли – иодиды меди и серебра. В приморских пустынях в условиях щелочной среды и испарительного режима при высоком содержании иода в грунтовых водах на поверхности образуются труднорастворимые иодные минералы – соли иодноватой (иодаты) кислоты. Наиболее распространенные из них – дитцеит и лаутерит. Содержание иода в иодных минералах составляет в: токорналлите – 41,8 %, иодаргирите – 54,0, майерсите – 56,6, купроидаргирите – 57,8, маршите – 66,8 % (Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С. и др., 1977). Кратность концентрирования иода в иодных минералах по сравнению с кларком литосферы достигает огромных величин – 1,1-1,7 млн., что свидетельствует об исключительно больших трудностях минералообразования этого элемента. Поэтому минералы иода представляют собой минералогические редкости и в них сосредоточена незначительная масса элемента из его общего фонда на Земном шаре (Кашин В.К., 1987).

Иод является постоянной составной частью всех без исключения изверженных осадочных пород (табл. 22; Виноградов А.П., 1957; Кашин В.К., 1987)

Таблица 22. Среднее содержание иода в изверженных и осадочных породах, мг/кг

Изверженные породы	Содержание иода	Осадочные породы	Содержание иода
Кислые	0,30	Пески и песчаники	0,46
Средние	0,40	Известняки	0,69
Основные	0,50	Суглинки	1,36
Ультраосновные	0,45	Глины	2,28

Приведенные в таблице данные показывают, что изверженные горные породы значительно беднее иодом по сравнению с осадочными. Среди изверженных пород наиболее обогащены этим элементом основные и ультраосновные, наименее – кислые. Эта особенность связана с кислотным типом иода как химического элемента. Как известно, повышение щелочности среды способствует ионизации иода и закреплению его в породах или почвах, а увеличение кислотности ведет к обратному эффекту, т. е. усиливает подвижность элемента за счет восстановления его до элементного состояния и его потери. Таким образом, в основе дифференциации иода в изверженных породах лежат кислотно-основные свойства самого элемента и окружающей среды (Кашин В.К., 1987).

По данным А.Н. Заварицкого (1961), основные породы среди магматических образований являются наименее распространенными в природе. В общем объеме изверженных пород земной коры преобладают кислые породы, характеризующиеся наиболее низким содержанием иода. Однако, по мнению В.А. Ковды, И.В. Якушевской и А.Н. Тюрюканова (1959), на содержание иода в почвах существенного влияния эти породы оказать не могут, т. к. на современном этапе развития суши почвообразование связано в большей степени с осадочными, а не с изверженными породами. Это предполагает, что состав осадочных пород должен играть решающую роль в содержании иода в формирующихся на них почвах. Хотя осадочные породы образуются, как правило, в процессе разрушения изверженных, в отношении содержания иода они подвержены значительным изменениям. Концентрация иода в осадочных породах значительно превышает таковую в кислых изверженных породах. Это, по мнению В.К. Кашина (1987), обусловлено большой адсорбирующей поверхностью составляющих их компонентов и поглощения ими иода из внешней среды, а также поступлением микроэлемента в осадочные породы с органомными материалами. Концентрация иода в осадочных породах определяется также их генезисом – условиями образования и наличием органического вещества. Наименьшим содержанием микроэлемента характеризуются песчаники и известняки, которые, как правило, на 95-99 % состоят из кремнезема и углекислого кальция и обеднены другими элементами. Глинистые и суглинистые породы в связи со значительным содержанием органического вещества и вторичных глинистых минералов обладают высокой емкостью поглощения и поэтому содержат больше иода, чем песчаники и известняки. Существует связь между механическим составом осадочных пород и содержанием в них иода. С

увеличением доли частиц физической глины повышаются адсорбционные свойства пород, что в свою очередь сопровождается возрастанием содержания в них иода. По содержанию микроэлемента осадочные породы образуют возрастающий ряд: песчаники, известняки, суглинки, глины.

Высоким содержанием иода отличаются морские осадочные отложения, особенно органогенные илы — 10-300 мг/кг сухого вещества. Соединениям иода свойственна высокая растворимость в воде, кислотный характер, способность легко окисляться, летучесть в элементарном состоянии. Обеднению биосферы иодом способствует горный рельеф, создающий условия для выноса иода атмосферными осадками, и высокий уровень грунтовых вод (Сеничкина М.Г., Абашеева Н.Е., 1986).

Среднее содержание иода в поверхностных слоях почв различных стран изменяется в пределах 0,1-50 мг/кг (Каталымов М.В., 1965). В почвах ряда островов Ирландии, Новой Зеландии и Японии содержание его достигает 80 мг/кг, что обусловлено высоким содержанием иода в морской воде. Еще более высокие концентрации микроэлемента (300-340 мг/кг) зафиксированы на солончаковых почвах, образуя почвенные геохимические аномалии этого элемента (Аникина А.П., 1975). В почвах бывшего СССР среднее содержание иода колеблется от 0,2 до 12,0 мг/кг (табл. 23; Виноградов А.П., 1957). Наиболее бедны иодом сероземы, подзолистые и серые лесные почвы. Относительно больше его в черноземах и красноземах.

Таблица 23. Содержание иода в основных типах почв России и стран ближнего зарубежья, мг/кг

Типы почвы	Пределы	Среднее
Подзолистые	0,6-4,4	2,5
Серые лесные	0,3-6,7	2,6
Черноземы	2,0-9,8	5,3
Сероземы	1,3-3,8	2,5
Красноземы	6,4-12,0	10,0

Среднее содержание иода в черноземах, равное 5,4 мг/кг, считается эталонным (Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.И., 1959; Бабаян Г.Б., Сафразбекян Э.А., 1971)). Валовое содержание иода в пахотном горизонте почв Центрально-Черноземных областей России колеблется от 0,48 до 5,89 мг/кг. Минимальное количество иода отмечается в песчаных и дерново-подзолистых почвах, максимальное — в черноземах (Адерихин П.Г., Протасова Н.А., 1969). Причем, типичные, обыкновенные и южные черноземы значительно лучше обеспечены иодом, чем оподзоленные и выщелоченные. Это вполне согласуется с выводами Н.Г. Зырина и Т.Х. Имади (1967), сделанными для почв Русской равнины. При движении на юг наблюдается меньшая потеря легкорастворимых форм иода из почвенно-грунтовой толщи и, вероятно, меньше выносятся иода растениями. Среднее содержание иода в метровом слое типичных, обыкновенных и южных черноземов примерно одинаковое — 4,01-4,78 мг/кг, несмотря на то, что в последних содержание гумуса невелико. В то же время южные черноземы обладают наибольшими запасами иода в метровой толще из расчета на 1 га.

Таким образом, в южных черноземах создаются наиболее благоприятные условия для накопления иода, именно в силу их географического положения, а также вследствие большей концентрации микроэлемента в почвообразующих породах (Адерихин П.Г., Протасова Н.А., 1969).

Разнообразие условий почвообразования на Северном Кавказе привело к формированию почв, заметно различающихся по валовому содержанию иода (Тонконоженко Е.В., 1973). Так, интервал его содержания в различных почвах Кубани составляет 0,4-11,1 мг/кг. Наиболее им обеспеченные почвы — малогумусные карбонатные черноземы, и особенно слабогумусные черноземы и каштановые почвы Тамани. В последних содержание иода в большинстве случаев выше кларка, особенно в районах, расположенных ближе к морю. Наименьшее количество его отмечается в почвах горных районов и, прежде всего, в горно-лесных бурых почвах, нередко в серых лесных предгорной зоны. Мало иода в долинных суглинистых, супесчаных черноземах и легких почвах долин рек. Если в последних это определяется главным образом механическим составом, то в почвах горных районов малая насыщенность иодом прежде всего связана с большим количеством осадков и процессами эрозии, способствующими его вымыванию. Довольно разнообразно содержание иода в горных перегнойно-карбонатных почвах. В отдельных случаях в некоторых из них, образующихся на мергелях, содержание иода достигает 5-6,5 мг/кг. Сравнительно мало иода в тяжелых лугово-черноземных почвах долин рек. В почвах пойм и дельт, а также в горных перегнойно-карбонатных и горно-лесных бурых пестрота в распределении этого элемента наиболее выражена. Здесь чаще всего встречаются почвы, слабообеспеченные иодом. Содержание иода в пахотных горизонтах черноземов Краснодарского края близко, но несколько выше, чем в сходных с ним приазовских предкавказских черноземах Ростовской области. По данным П.А. Садименко (1965), содержание иода в последних колеблется в пределах 2,2-3,7 мг/кг.

Е.В. Тонконоженко (1973) составил картограмму обеспеченности почв Краснодарского края валовым иодом (рис. 75). На картограмме выделено пять ступеней градации валового иода. В первую группу с содержанием 1-2 мг/кг иода отнесены легкие долинные черноземы, некоторые из перегнойно-карбонатных горных почв. В группу почв, имеющих 1-3 мг/кг иода, включены горно-лесные бурые, частично серые горно-лесные и перегнойно-карбонатные, а также луговые лугово-черноземные и другие почвы поймы – дельты р. Кубани. Серые горно-лесные и лесостепные почвы, черноземы среднегумусные и слитые имеют 3-4 мг/кг иода, малогумусные выщелоченные и слабовыщелоченные черноземы – 4-5 мг/кг. Более 5 мг/кг иода в карбонатных малогумусных, слабогумусных черноземах и каштановых почвах Тамани. Необходимо отметить, что в почвах предгорной и горной зоны, а в отдельных случаях даже в тяжелых лугово-черноземных почвах долин рек, в большинстве случаев занятых посевами риса, иода иногда содержится менее 1 мг/кг. Как отметили А.С. Иванов, И.Т. Кузьменко и А.Н. Тюрюканов (1961), при содержании в почвах иода менее 1 мг/кг создаются благоприятные условия для массового развития тяжелых форм эндемии зоба.

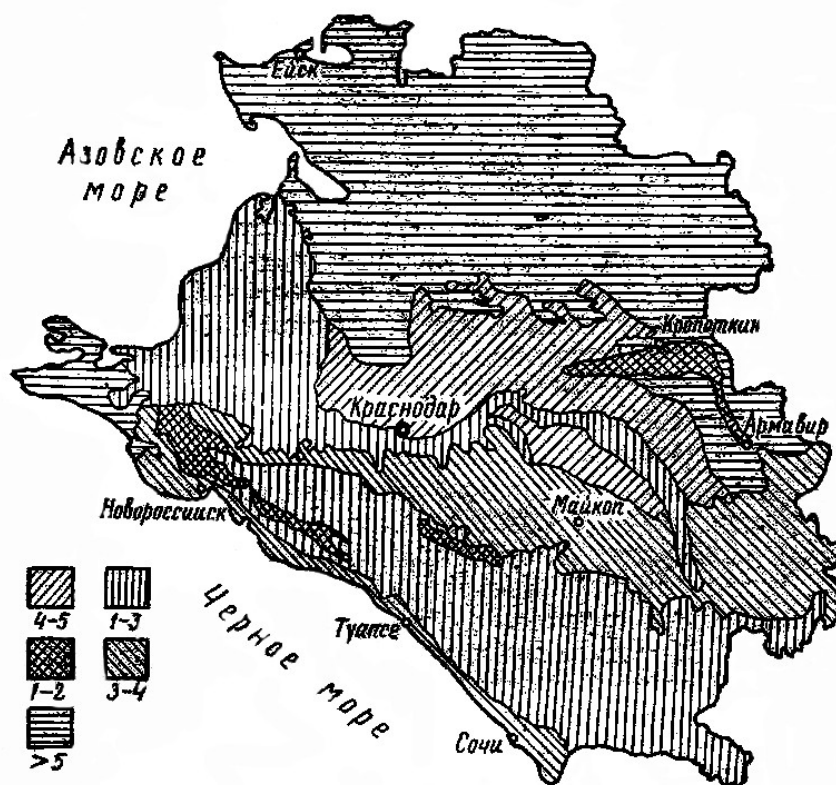


Рис. 75. Картограмма содержания валового иода в почвах, мг/кг

Ведущими факторами, определяющими содержание иода в почвах, являются: первоначальный уровень концентрации иода в почвообразующих породах, удаленность от моря, характер водного режима, особенности ландшафтного строения территории, содержание органического вещества в почвах и его способность сорбировать иод (Ириневи́ч А.Д., Рабинович И.З., Фильков В.А., 1970; Тихомиров Ф.А., Каспаров С.В., Пристер Б.С. и др., 1978, 1980). С удалением от моря по мере уменьшения поступления иода из воздуха содержание элемента в почвах снижается. Для всех типов почв характерна общая закономерность: чем больше в почве гумуса, тем выше в ней содержание иода. Реакция среды почвенного раствора определяет степень подвижности, а вместе с этим и уровень накопления иода в почвах. В кислых подзолистых почвах отмечается самое низкое содержание иода, т. к. в них создаются условия для вымывания и улетучивания его. Щелочные почвы обладают свойствами переводить ионы иода в связанное состояние и накапливать его в значительных количествах, образуя в отдельных случаях почвенные геохимические аномалии иода с концентрацией 80-300 мг/кг. Чем выше местность расположена над уровнем моря и чем круче ее склоны, тем меньше в почвах содержится иода. Количество иода в почвах находится в тесной связи с их механическим составом. С увеличением содержания в почве тонкой илистой фракции количество иода в ней существенно повышается. Это, по мнению В.К. Кашина (1987), обусловлено тем, что в состав илистой фракции входят в основном глинистые минералы, обладающие хорошо раз-

витой поверхностью и большой поглотительной способностью. Кроме того, в илистой фракции отмечается и наибольшее количество гумуса в сравнении с другими фракциями почв. У геохимии иода есть общие черты с геохимией легкорастворимых солей: там, где аккумулируются соли, как правило, накапливается и иод (Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.Н., 1959).

Б.А. Зимовец и А.И. Зеленова (1963) основным источником иода в почвах считают иод, поступающий из атмосферы с осадками или через растения. По данным А.П. Виноградова (1957), за год на 1 га почвы привносится в среднем с осадками около 10 г иода, столько же его может поступать и в растения.

В распределении иода по профилю почвы отмечается следующая закономерность. Верхний гумусовый слой почвы наиболее богат иодом, а материнская порода, наоборот, содержит наименьшее количество этого элемента (Селезнев Ю.М., Тюрюканов А.Н., 1970). Исключения составляют осадочные породы морского происхождения, которые, как правило, содержат много иода (Катальмов М.В., 1965; Магомедова Л.А., Зырин Н.Г., Салманов А.Б., 1970).

По данным Н.Г. Зырина и Т.Х. Имади (1967), в почвах иод присутствует в составе органических веществ или в соединениях с минеральной частью в виде легко- и труднорастворимых соединений анионов I^- , IO_3^- или в виде молекулярного иода. М.Г. Сеничкина, Н.Е. Абашеева (1986) и В.К. Кашин (1987), исходя из степени прочности удержания почвой, выделяют следующие формы соединений иода в почве: свободный, водорастворимый, соле-, кислото-, щелочнорастворимый и прочносвязанный.

Свободный иод образуется в результате освобождения его при разложении и минерализации органического вещества. В силу высокой химической активности элементарного иода длительность существования его свободной формы незначительна, т. к. он вторично связывается гумусом или улетучивается из поверхностных слоев почвы в атмосферу. Тем не менее, свободный, газообразный иод в следовых количествах постоянно присутствует в почве, так же как и постоянно идут в ней окислительные процессы и распад органических веществ, а также обмен этим элементом между почвой и атмосферой (Кашин В.К., 1987; Кашин В.К., Иванов Г.М., 1991).

Водорастворимый иод – одна из наиболее важных форм миграции его в почвах. Соле-, кислото- и щелочнорастворимые соединения иода в меньшей степени вовлекаются в биологические процессы, и совсем не захватываются в биологический круговорот соединения иода, входящие в кристаллическую решетку породообразующих минералов и горных пород. Эти соединения извлекаются только сплавлением проб с поташом, с последующей экстракцией и называется остаточными (Сеничкина М.Г., Абашеева Н.Е., 1986).

Важное значение для определения обеспеченности растений иодом имеет содержание его усвояемых форм в почве. Одна из наиболее подвижных форм – водорастворимый иод. По данным Я.В. Пейве (1963), количество этой формы иода составляет от 5-8 до 50 % валового его содержания в почве. Однако, как справедливо отметил М.С. Степанян (1976), водорастворимый иод является далеко не единственной усвояемой растениями формой микроэлементов. Ближайшими резервами для питания растений служат соле-, кислото- и щелочнорастворимые формы иода, извлекаемые из почвы растворами солей кислот и щелочей. Иод, находящийся

в кристаллической решетке алюмосиликатов, переходит в почвенный раствор и становится доступным растениям только после разложения этих минералов. Та часть микроэлемента, которая прочно связана с органическим веществом, переходит в раствор и становится усвояемой растениями после минерализации органического вещества (Анспок П.И., 1990).

Основным источником поступления и накопления иода в почвах является иод атмосферы. Основные же источники поступления иода в атмосферу – гидросфера Земли. Поступление иода в атмосферу происходит при извержении вулканов и выбросе магматических пород, из которых он постепенно вымывается водами и выносится в реки, моря, океаны. Здесь происходит усиленное накопление иода морской фауной и флорой. С поверхности морей океанов, а также при нагревании горных пород и почв иод улетучивается в атмосферу (рис. 76).

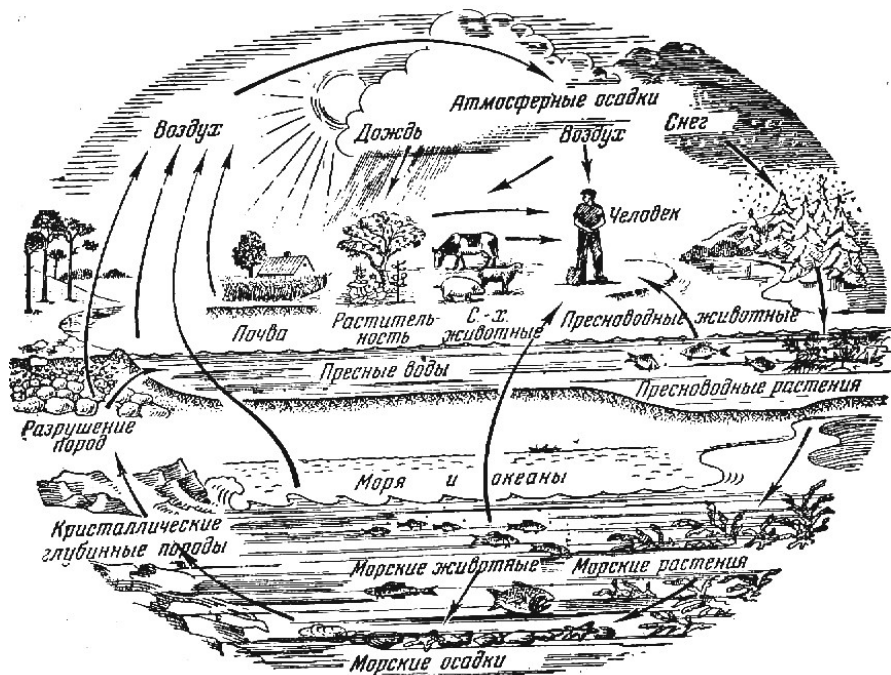
Воздушные массы переносят иод в пределы суши, а с атмосферными осадками он поступает в почву. Поэтому обеспеченность растительных и животных организмов суши иодом зависит от близости к морю. В одном из приморских районов А.П. Виноградов (1957) обнаружил, что почва у берегов моря содержит 0,0023 % иода, в 10 км от берега – почти в 10 раз меньше (0,00052 %), а в 15 км – еще меньше (0,00009 %). В атмосфере содержание этого элемента убывает не так быстро. В среднем над морем в 1 м³ воздуха содержится около 0,5 мкг иода. По мере удаления в глубь материка его содержание снижается до 0,01 мкг/м³. Уменьшение концентрации иода в атмосферных осадках видно из следующих данных: содержание иода в Париже – 50 мкг/л, в Мюнхене – 2 мкг/л, в Московской области – 0,9 мкг/л (Добровольский В.В., 1980).

Концентрация иода в атмосфере колеблется в очень широких пределах – от 0,003 до 12 мкг/м³, т. е. в 4000 раз, в воздухе над океаном – достигает 10 мкг/м³ и более, в то время как 1 м³ воздуха над континентом содержит всего лишь около 0,5 мкг иода (Виноградов А.П., 1957; Тихомиров Ф.А., 1983). Количественная оценка различных источников атмосферного иода выглядит следующим образом (г/год; в скобках – %):

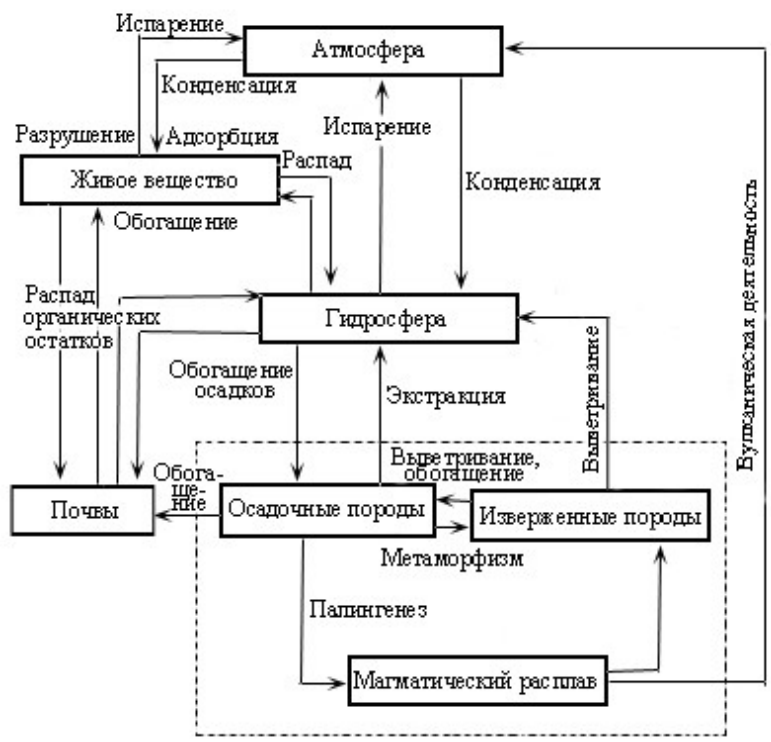
Испарение с поверхности океана	5·10 ¹¹ (97,78)
Морские брызги	5·10 ⁹ (0,98)
Сжигание ископаемого топлива	5·10 ⁹ (0,98)
Вулканическая деятельность	1,2·10 ⁹ (0,24)
Разложение органических веществ	1·10 ⁸ (0,02).

Как следует из приведенных данных, преобладающая часть иода (99 %) поступает в атмосферу из Мирового океана в основном при испарении его с поверхности воды и отчасти морскими брызгами. В районах активной вулканической деятельности заметные количества иода поступают в атмосферу при извержениях вулканов.

В ноосфере сжигание угля, нефти, торфа доставляет в атмосферу «захороненный иод». Следовательно, его миграция ускоряется. Ускорению миграции способствует повышение окислительного потенциала почв при осушении болот (Перельман А.И., 1989).



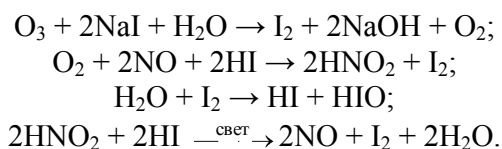
а)



б)

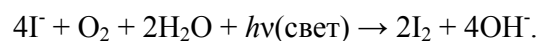
Рис. 76. Круговорот иода в природе (а – Ферсман А.Е., 1959; б – Ковальский В.В., Андрианова Г.А., 1970)

Иод в атмосфере находится в трех физических состояниях: в составе твердых аэрозольных частиц, в газообразной и жидкой фазах. Соотношение аэрозольного и газопарового иода зависит от количества в воздухе твердых частиц, на которых в основном происходит адсорбция иодистых соединений. Основные химические формы иода в атмосфере – иодорганические соединения, иодиды и свободный иод. Между этими формами происходят постоянные взаимопревращения и изменения их соотношений в природе. Наличие свободного иона обусловлено присутствием в атмосфере таких сильных окислителей, как кислород, озон, окислы азота, уголекислота и ультрафиолетовая радиация (Кашин В.К., 1987). Под влиянием окислителей в атмосфере идут реакции, связанные с превращением иода и его соединений:



Таким образом иод является постоянным ингредиентом атмосферы, которая служит средой наиболее активной миграции его в природе. Образование газообразных форм иода и активная миграция их в атмосфере – одно из наиболее важных звеньев биогеохимического цикла этого элемента.

Главным источником иода для ландшафтов служит гидросфера Земли. Содержание иода в природных водах определяется высокой растворимостью большинства его соединений и гидрохимическими условиями для водной миграции элемента. Важную роль в накоплении и миграции иода в водах играет щелочно-кислотные условия. В кислой среде происходит восстановление иода до молекулярного состояния и улетучивание его из водных растворов. В щелочной среде, наоборот, отсутствуют окислительные условия для иодистых соединений и наблюдается накопление элемента в растворах. Следующим важным фактором, влияющим на содержание иода в природных водах, является степень их общей минерализации. В зависимости от концентрации солей А.И. Перельман (1989) различает: 1) ультрапресные, 2) пресные, 3) солонцеватые, 4) соленые воды и 5) рассолы. К пресным водам относится большинство вод поверхности континентов. Они характеризуются низким содержанием иода. Соленые воды — океанические, некоторые поверхностные и подземные воды материков, самые распространенные воды нашей планеты. Наличие в таких водах повышенных количеств ионов K^+ , Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} способствует удержанию иода в растворе и накоплению его в больших количествах, чем в пресных водах. Наоборот, присутствие в морской воде ионов железа и марганца, интенсивная инсоляция, особенно действие ультрафиолетовой радиации способствуют окислению иодистых соединений и потере свободного иода из поверхностных слоев в атмосферу (Кашин В.К., 1987). Выделение иода из поверхностных слоев морей и океанов происходит по следующей схеме:



Среднее содержание иода в морской воде составляет 50 мкг/л, а в речной – 2 мкг/л или в 25 раз меньше (Виноградов А.П., 1957). Общее содержание

иода в Мировом океане равно $6,85 \cdot 10^6$ т. Концентрация иода в морских водах повышается с увеличением глубины, достигая максимума в донных иловых водах. Происходит это в результате минерализации органического вещества, отмирающих растений и животных и осаждения из них иода.

Иод в морской воде находится в растворенном состоянии в виде неорганических ионов I^- , IO_3^- и в форме комплексных органоминеральных соединений в составе биомассы живых и отмерших организмов. Согласно Б.Я. Розену (1970), доля иодидов и иодатов в морской воде примерно одинакова. Кроме этих основных форм в морской воде присутствуют молекулярный иод и гипоиодид как результат распада иодидов и иодатов под влиянием окислителей.

В.К. Кашин (1987) на основе анализа литературных данных представил баланс иода в океане следующим образом:

испарение с поверхности океана	$5 \cdot 10^{11}$ т;
осаждение на поверхность океана из атмосферы	$4,5 \cdot 10^{11}$ т;
перенос воздушными массами на континент	$5 \cdot 10^{10}$ т;
вынос реками в океан	$5 \cdot 10^{10}$ т.

Воды подземного и поверхностного стоков и атмосферных осадков составляют незначительный объем от общих мировых запасов воды (2,8 %), однако они имеют важное значение в миграции иода на суше. Содержание в них иода зависит от обеспеченности им почв и пород. В какой-то степени оно связано и с поступлением его с осадками, т. к. на 1 га в зависимости от количества осадков и отдаленности от океана поступает от 9 до 50 г иода. Вот почему содержание иода в водах отражает обеспеченность данной местности этим элементом, считается показателем иодного уровня местности.

Основной глобальный круговорот иода осуществляется между океаном и континентом: океан – атмосфера – почвы – растения – реки – океан. Малый океанический цикл: океан – живые организмы – донные отложения – (подводные вулканы) – океан. Малый континентальный цикл иода: атмосфера – горные породы – почвы – растения – почвы.

4.3.3.3. Значение иода в жизни растений

Первые указания на присутствие иода в растениях принадлежат Н. Zenger. В 1875 г. он обнаружил его в составе сухого вещества пресноводного растения *Lemna minor*. Количество иода в растениях и формы его соединений в них определяются физико-химическими свойствами элемента, обуславливающими его высокую летучесть, биологическими особенностями растений и физиологической ролью элемента в метаболических процессах, а также содержанием его в важнейших объектах биосферы — почвообразующих породах, почвах, водах и фитослое воздуха, которые служат основными источниками элемента для растений. Среднее содержание иода в сухом веществе тканей высших растений составляет 0,42 мг/кг, а колебания достигают величин порядка 0,01-2,50 мг/кг, т. е. различаются в 250 раз. На почвах с высоким содержанием подвижного иода концентрация его в растениях достигает 28 мг/кг сухого вещества, образуя фитогеохимические аномалии этого элемента (Аникина А.П., 1975). В то же время растения, выращиваемые на торфяных почвах, в пер-

вую очередь низинного типа, характеризуются пониженным содержанием иода, по сравнению с другими типами почв (Потатуева Ю.А., Прокофьева Р.И., Бурак Ю.К. и др., 1976). Отдельные виды растений могут значительно различаться по содержанию иода, даже если они произрастают рядом на одной и той же почве или для водорослей – в одной и той же воде. Это говорит о том, что различные виды обладают селективной способностью накопления, обусловленной генотипическими качествами растительного организма (Кашин В.К., 1979). Так, все растения семейства бобовых содержат иода в 2–3 раза больше, чем капуста, турнепс и картофель. В зеленых частях всех растений иода содержится больше, чем в клубнях и корнеплодах (Обухова В.А., Гололобов А.Д., 1969).

Содержание иода в растениях принадлежащих к разным видам может различаться от 2 до 23 раз, в то время как почвенные условия приводят к различиям в содержании микроэлемента, достигающим 250 раз (Каталымов М.В., 1965; Аникина А.П., 1975). На основании имеющихся в литературе сведений В.К. Кашин (1979) пришел к выводу о том, что содержание иода в растениях является видовым признаком, но абсолютную величину его определяет экологический фактор. Автор подметил, что при всех других равных условиях бобовые растения, как правило, способны поглощать значительно большее количество иода, чем злаковые. Содержание иода в растениях имеет сезонную динамику. Отмечается четко выраженная тенденция повышенного содержания этого микроэлемента в растениях в начальный период вегетации и уменьшение его количества в середине и в конце ее (Апаре А.Я., 1975). Различия в содержании иода в растениях весной по сравнению с летом и осенью достигали 11 раз. По мнению Г.А. Удриса и Я.А. Нейланда (1976), различия в содержании микроэлемента в ходе вегетации связаны с изменением влагообеспеченности растений и других погодных условий. Согласно В.К. Кашина (1979), воздействие погодных условий на содержание иода в растениях связано с тем, что в засушливый период происходит его усиленное испарение из почв, а обогащение иодом приводит к повышению аккумуляции иода растениями, как из воздуха, так и из атмосферных осадков. А.В. Каталымов и В.М. Чурбанов (1972) установили отрицательное влияние известкования почв на поглощение иода растениями.

Наибольшее количество иода концентрируется в подземных органах – корнях и корневищах. Из надземных органов растения наивысшим содержанием микроэлемента характеризуются листья по сравнению со стеблями и зерном (Кашин В.К., 1979). Молодые фотосинтетически активные листья содержат в 10 раз меньше иода, чем онтогенетически более старые листья. В зерне злаковых культур иода содержится в 2–11 раз меньше, чем в соломе (Потатуева Ю.А., Прокофьева Р.И., 1970). Содержание иода в стеблях составляет 15–50 % от количества его в листьях. Из генеративных органов растения значительной концентрацией иода отличаются тычинки и пестики. В самих органах иод также распределяется неравномерно. Преобладающая часть микроэлемента находится в зародышах и алейроновом слое, а меньше всего его в эндосперме. Химические анализы пыльцы, проведенные В.К. Кашиным (1979), показывают, что иод концентри-

руется преимущественно в кончике пыльцевых трубок, т. е. в той части, где находятся генеративные клетки или гаметы. По его данным, в них содержится 40-60 % микроэлемента, хотя по объему они составляют всего 10-15 %. В цитоплазме содержится 33-37 % иода от общего содержания. Самое низкое содержание иода отмечается в оболочке пыльцевых трубок — 14-23 % (Портянко В.Ф., Костина А.Е., 1968).

Первые эксперименты по изучению влияния иода на рост, развитие и продуктивность растений, были проведены в 1915 г. Р. Maze. В 1938 г. Р.Р. White в опытах с кукурузой, шпинатом, райграсом и томатами обнаружил положительный эффект при применении иода. Однако позднее Дж. К. Льюис и У.Л. Поуэрс (Lewis J.C., Powers W.L., 1941), применив специально очищенные от иода питательные растворы, содержащие только одну триллионную часть микроэлемента, не получили доказательства необходимости его для растений и азотобактера. Тем не менее, они признавали, что растения могут удовлетворять свои потребности в иоде из атмосферы (Кашин В.К., 1987).

Начиная со второй половины XX в., стали появляться сообщения о необходимости иода для роста и развития целого ряда низших и высших растений. Как следует из сводки М.Я. Школьника (1974), исключение иода из питательной среды приводит к нарушению физиологических процессов у растений. Ю.Ю. Кравцова и Г.Н. Саенко (1979) обнаружили иод в составе биологически высокоактивного соединения – гормона тироксина. В.К. Кашин (1987) показал участие иода в обмене веществ и привел целый ряд факторов, подтверждающих присутствие его в составе структурных компонентов клетки.

П.А. Власюк (1974) и М.А. Риш (1976) необходимыми для жизнедеятельности организма считают не только элементы, входящие в состав ферментов и других высокоактивных биологических соединений, но и те, которые связаны с неспецифической активацией энзиматических систем, участвуют в метаболизме, входят в структурные компоненты клетки, осуществляют поддержание биологически активного конформационного состояния макромолекул, вызывают изменение электронной структуры молекулы субстрата. В свете такого представления можно сделать вполне определенный вывод о физиологической необходимости иода для роста и развития растений.

Иод в растениях находится в виде свободных ионов в вакуолях клеток и в составе органических соединений. По данным В.К. Кашина (1979), от 10 до 60 % иода находится в белковых соединениях и 40-90 % – в виде свободных ионов. Большая часть иода в белковых молекулах связывается ароматическими аминокислотами тирозином и тиронином, которые легко иодируются. Основное количество поглощенного иода у растений-галофитов связывается белковыми, а у мезофитов – небелковыми соединениями. При хроматографировании гидролизата белков и свободных аминокислот иод обнаружен в 3,5-дидиодтирозине, 3,5-дидиодтиронине и 3,5,3-триидиодтиронине, являющихся предшественниками гормона тироксина.

Функции иода в растительном организме осуществляются посредством специфического участия в азотном обмене и неспецифического влияния свободных ионов этого элемента на активность ферментов и окислитель-

но-восстановительные процессы, а также на состояние воды в тканях в связи с действием его на водную среду как элемента отрицательной гидратации. Следствием участия иода в азотном обмене и в окислительно-восстановительных реакциях является его влияние на фотосинтетическую деятельность, углеводный обмен, водный режим, ростовые процессы и продуктивность растений.

Присутствие иода в составе аминокислот и белковых соединений, образование прочных комплексов с органическим веществом почв и повышенная аккумуляция их в растениях и частях растений с высоким содержанием белка, по мнению В.К. Кашина (1987), указывает на существенное индуцирование этим элементом биосинтеза азотных веществ или на непосредственное участие в азотном обмене. По его данным, под воздействием иода содержание белкового азота во все фазы вегетации повышалось, а количество небелкового азота оставалось практически на одном и том же уровне, следовательно, отношение белкового азота к небелковому увеличивалось. Как известно по отношению белкового азота к небелковому можно судить о скорости и направленности процессов в азотном обмене растений. Увеличение этого отношения под воздействием иода свидетельствует о снижении гидролитической активности пептидаз и усилении интенсивности протекания синтетических процессов в растениях, о более высокой скорости образования запасных и опорных белков, необходимых для создания биомассы.

Наряду с повышением содержания белковых соединений, под влиянием иода происходят определенные изменения их фракционного состава. В составе белка повышается доля водо-, соле- и спирторастворимой и снижается количество в нем щелочнорастворимой фракции (Сагатов К., 1963). Повышение синтеза альбуминов, глобулинов и проламинов имеет важное значение в водном режиме растений, т. к. существует прямая зависимость между засухоустойчивостью растений и этими формами белка (Максимов М.А., 1957; Генкель П.А., 1983).

Основной качественной характеристикой белка является его аминокислотный состав. Данные В.Ф. Портянко, И.Н. Лыженко и В.В. Портянко (1969) по изучению аминокислотного состава гидролизатов белков и аминокислот свидетельствуют о резком увеличении под влиянием иода в условиях водных культур общего содержания свободных аминокислот. Иод активировал главным образом накопление аминокислот основного ароматического и гетероциклического рядов. В.К. Кашин (1987) констатирует почти двукратное повышение под воздействием иода свободного содержания пролина, который является одной из наиболее гидрофильных аминокислот. Это, по мнению автора, является одним из возможных путей влияния микроэлемента на водный режим растений.

Существенное воздействие иода на количественный и качественный состав аминокислот, фракционный состав белков, ускорение образования им белковых соединений свидетельствует об участии этого микроэлемента в азотном обмене растений. Экспериментальным подтверждением этому является обнаруженное ускорение под воздействием иода синтеза протеинов из аминокислот в составе тироксина. В пользу такого предположения говорит и изменение под влиянием микроэлемента изоэлектрической

точки растительных белков (Ефимова Г.М., 1963). Об участии иода в синтезе белков растений свидетельствует и то, что он является компонентом аминокислот и самих белков (Кашин В.К., 1987).

Являясь активными донорами или акцепторами электронов и создавая сильное электромагнитное возмущение, ионы иода могут оказывать косвенное, неспецифическое воздействие на активность ферментов и на связанные с их деятельностью окислительно-восстановительные, транспортные или гидролитические и синтетические процессы метаболизма растений. Установлена зависимость между обеспеченностью растений иодом и активностью ферментов альдозазы, амилазы, аскорбатоксидазы, каталазы, пероксидазы, полифенолоксидазы и тирозиндекарбоксилазы (Ларионова А.П., 1969).

Согласно гипотезы А. Сент-Дьери и В.К. Кашина (1987), возможно три механизма влияния иода на функциональную активность ферментов: 1) участие в переносе электронов в системе фермент-субстрат; как неспецифичный активатор этот микроэлемент может связываться либо с ферментом, либо с субстратом, либо с обоими, и тем самым осуществлять функцию донора-акцептора электронов в регулирующих системах при изменениях его валентных состояний и, прежде всего, при переходах $I^{-} \rightleftharpoons I^{+}$, связанных с наименьшими затратами энергии; 2) влияние на синтез *de novo*; это происходит из-за индуцирующего действия на образование белковых соединений, являющихся пластическим материалом для биосинтеза ферментов; 3) изменение энергии активации реагирующих систем; как элемент, атомы которого обладают сильным магнитным полем, иод способен увеличивать синглет-триплетные переходы в атомах и тем самым регулировать скорость биохимических реакций в клетках. Кроме того, этому могут способствовать высокие поляризационные свойства атома иода, способные вызывать деформацию внешней электронной оболочки других атомов.

Иод, изменяя активность окислительно-восстановительных ферментов, оказывает воздействие на интенсивность дыхания растений и аккумуляции энергии в макроэргических соединениях (Игнаева О.С., Быков И.П., 1968). Как показали исследования А.П. Ларионовой и Н.С. Спиридоновой (1969), влияние иода на дыхательный газообмен изменяется в период вегетации растений: в начальные фазы роста и развития растений этот микроэлемент усиливает интенсивность дыхания, а в конце вегетационного периода – снижает. Это свидетельствует о том, что на ранних фазах вегетации растений иод стимулирует окислительную активность тканей, а на поздних – восстановительную.

Имеется взаимосвязь между обеспеченностью иодом и водным режимом растений. По данным В.К. Кашина (1987), в начальный период роста и развития растений иод повышает содержание свободной и снижает количество связанной воды. Это, по мнению автора, происходит за счет прямого действия ионов иода как элемента отрицательной гидратации. На поздних фазах вегетации действие микроэлемента на состояние воды проявляется через обменные процессы, прежде всего с участием гидрофильных белковых соединений, в результате чего повышается содержание связанной воды и снижается ее расход на испарение.

Результатом положительного действия иода на азотный обмен и водный режим является влияние его на фотосинтетическую деятельность

растений. Связь этих показателей проявляется через биосинтез пластидных пигментов, основу которых составляют белковые соединения, и через состояние воды в тканях, являющейся средой и метаболитом для протекания всех процессов жизнедеятельности растений. Кроме того, не исключено и прямое воздействие ионов иода, обладающих сильными физическими характеристиками и переменной валентностью, на фотосинтетические показатели, в частности на реакции, связанные с переносом электронов (Кашин В.К. 1981). Иод может служить донором электронов для фотосистемы II и даже может быть включен в белково-пигментный комплекс в реакционном центре фотосистемы II, меняя скорость инактивации возбужденного хлорофилла. Иод не только повышает интенсивность фотосинтеза в листьях растений, но и снижает его полуденную депрессию (Ефимов М.В., Кашин В.К., 1968). Снижение полуденной депрессии интенсивности фотосинтеза под влиянием иода, по мнению В.К. Кашина (1981), является результатом положительного влияния его на состояние водного режима растений, что в свою очередь зависит от увеличения в тканях содержания гидрофильных белковых фракций и углеводов.

Как свидетельствуют М.К. Тимошенко, А.С. Климович и И.Е. Скурко (1978), иод стимулирует биосинтез пластидных пигментов и фотохимическую активность хлоропластов. По их данным, под воздействием микроэлемента скорость реакции Хилла в онтогенезе растений возрастает на 13,5 %. Увеличение содержания фотосинтетических пигментов под воздействием иода, по мнению Л.Д. Ленденской и И.А. Поповича (1962), обусловлено действием микроэлемента на белково-пигментный комплекс в отношении укрепления их связи или же влиянием его на факторы, вызывающие разрушение пигментов в результате старения. Одним из возможных путей, обуславливающих влияние иода на накопление хлорофилла в листьях, может служить повышение содержания аскорбиновой кислоты в растениях. Последняя, по данным И.А. Буркина (1968), играет роль в регенерации хлорофилла и бактериохлорофилла из стабильных продуктов их окисления. В.Ф. Портянко, И.И. Лыженко и В.В. Портянко (1969) усиление образования пластидных пигментов, в частности хлорофилла, считают результатом возрастания скорости образования аминокислоты пролина. Такую возможность нельзя исключить. Как показала Н.Н. Савицкая (1976), пролин в действительности может служить предшественником для биосинтеза пигмента хлорофилла. Нельзя исключить и то, что иод действует на энзиматические процессы синтеза самих пигментов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях. Значительное стимулирование фотосинтетической активности растений под влиянием иода не может не отразиться на углеводном обмене, поскольку первичные продукты фотосинтеза, прежде всего, идут на синтез соединений углеводной природы. Так, Н.В. Ниретина (1969) и Н.Г. Головнева (1970) обнаружили положительное влияние иода на обмен подвижных углеводов в растениях. Под влиянием этого микроэлемента ускоряются процессы превращения транспортных форм углеводов в сложные полимеры, о чем свидетельствует возрастание в стеблях содержания полисахаридов. Иод оказывает положительное влияние на образование целлюлозы и

процесс лигнификации тканей стебля, что приводит к усилению механических свойств стебля. В наших полевых опытах, проведенных совместно с Т.Н. Бондаревой, В.В. Аношенковым и Е.В. Кумук (2001, не опубликованные данные) отмечается значительное снижение полегаяемости посевов риса при некорневой подкормке растений и предпосевной обработке семян иодом.

Иод, участвуя в азотном обмене, в процессах фотосинтеза и дыхания, углеводном обмене, водном режиме, оказывает воздействие на рост, развитие и продуктивность растений (Власюк П.А., 1969). Под воздействием иода повышаются высота растений, длина корней, количество биомассы надземных органов и корневой системы и активируется прорастание пыльцы (Портянко В.Ф., Кудря Л.М., 1966). Одним из путей регуляции иодом ростовых процессов В.К. Кашин (1987) считает усиление биосинтеза триптофана и трансминирование его в индольные ауксины. Поскольку ауксины способствуют ослаблению связей между мицеллами целлюлозы в клеточной оболочке, то способность клеток к растяжению под влиянием иода усиливается, и размеры листовой поверхности увеличиваются.

В.К. Кашин (1987) предположил концептуальную схему физиологического действия иода на растения и его участия в процессах метаболизма (рис. 77).

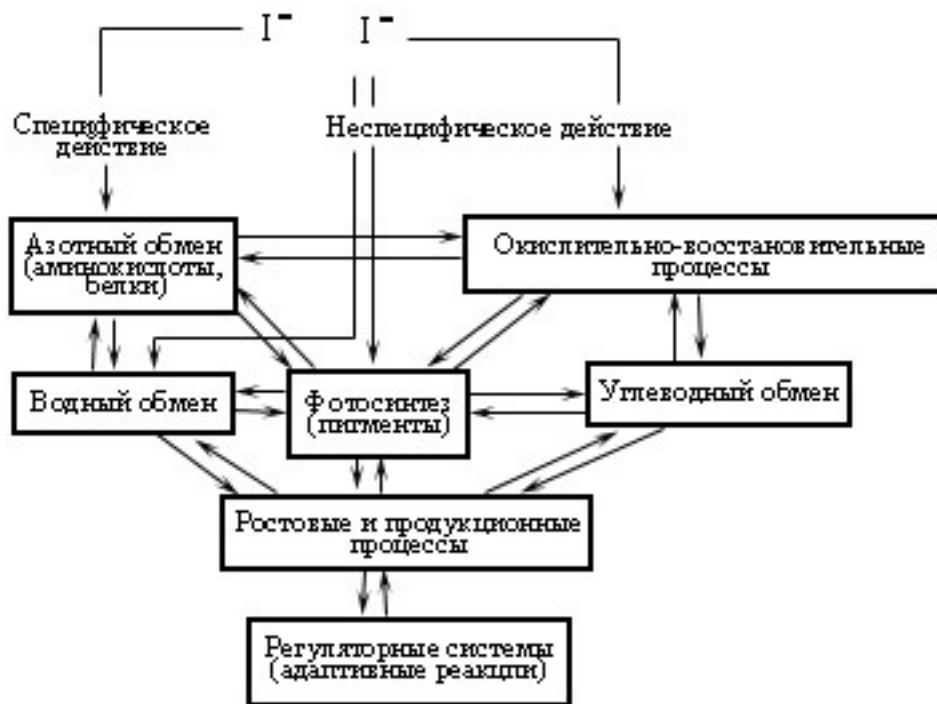


Рис. 77. Схема метаболизма иода в растениях

Имеются данные о влиянии иода на поглощение растениями отдельных элементов минерального питания. Так, по данным М.В. Каталымова (1965), уменьшается поступление в растения иода под влиянием хлора. С.М. Назарова (1972), наоборот, обнаружила снижение содержания хло-

ра в тканях растений под действием иода. А.Х. Кустова (1964) сообщает о повышении солеустойчивости растений под влиянием иода и связывает это с отмеченным в ее опытах уменьшением поступления хлора в корневую систему. Причем, как показала С.М. Назарова (1972), антагонистическая активность ионов иода по отношению к хлору в несколько десятков раз сильнее, чем у ионов хлора к иоду. Н.В. Ниретина (1969) приводит данные в пользу существования синтетических отношений между марганцем и иодом.

Действие иода на растения зависит от формы и концентрации его в почвенном растворе. Различия в биологическом действии различных форм микроэлемента: элементарного иода, иодида и иодата калия обусловлены своеобразием их физико-химических свойств, разной подвижностью и интенсивностью проникновения в растения. С позиций квантовой химии А.С. Марфуниным (1974) установлено, что ионы в каждом соединении приобретают сугубо специфические особенности в зависимости от типа, числа и расположения окружающих ионов. Элементарный иод, способный к сублимации или переходу из твердого состояния в газообразное, по мнению В.К. Кашина (1984), наиболее активно распространяется по почвенным порам, быстро достигает семян и проникает в них, воздействуя на инициальные процессы жизнедеятельности растений. Ионы Γ и IO_3^- также различаются по своей химической активности и подвижности. Меньший по размерам и более активный ион Γ быстрее в значительно большем количестве способен проникать в растения, чем ион IO_3^- . Атом иода в ионе IO_3^- экранируется атомами кислорода, в результате чего иодат калия оказывает слабое фитотоксическое действие при повышенных концентрациях в питательной среде.

По данным М.Ф. Кузнецова (1985), нижний предел содержания иода в почвах, при котором растение, а, следовательно, и продукты питания будут содержать недостаточные концентрации этого элемента, составляет 2–3 мг/кг. Стимулирующее действие иода на растения отмечается, как правило, при содержании 5 мг/кг в питательном растворе, а токсический эффект наблюдается при концентрациях 10 мг/кг. Поскольку токсичная концентрация иода намного выше нормального содержания его растворимых форм в почвах, токсические эффекты для растений в природных условиях отмечаются редко. Хотя есть сведения физиологической болезни растений риса — акагаре, которая вызывается чрезмерной адсорбцией иода из затопляемых почв рисовых полей, содержащих повышенное количество его растворимых форм. Симптомы иодовой токсичности: краевой хлороз и темно-зеленая окраска листьев. Иодовый токсикоз может вызвать лишь внесение в почву в качестве удобрения больших количеств золы бурых водорослей в некоторых прибрежных морских районах. В то же время недостаточное для функционирования животных содержание иода в кормовых растениях наблюдается довольно часто.

4.3.3.4. Иод в организме человека и животных

Иод – необходимый для животных и человека микроэлемент. В середине XIX в. французский химик А. Шатэн сообщил Французской Академии наук данные об определении иода в почвах, воздухе, воде и продуктах питания в четырех районах Франции. Сопоставляя эти результаты с числом заболеваний, он пришел к выводу о том, что недостаток иода влияет на распространение болезни. А. Шатэн был блестящим мастером химического анализа и мог обнаружить очень небольшие количества иода, но его современники не владели таким искусством. Поэтому специальный суд ученых при Французской Академии наук признал труды А. Шатэна несостоятельными. Лишь в самом конце XIX в. немецкие химики Е. Бауман и несколько позже А. Освальд установили, что в щитовидной железе имеется много иода и в ней образуются иодсодержащие гормоны. Так было подтверждено важное физиологическое значение этого элемента (Добровольский В.В., 1980).

Наибольшая заболеваемость зобом может быть при содержании иода в питьевой воде в пределах 1–2 мкг/л, умеренная – 2–3 и слабая – 3–4 мкг/л (Магомедова Л.А., Салманов А.Б., 1966). Такие низкие концентрации иода обнаружены в природных водах Зейско-Буреинской равнины (Синицкая Г.И., 1970). По мнению А. Хеннига (1973), недостаток иода и поныне ощущается в ряде стран Азии, Африки и Латинской Америке. Поскольку недостаток иода, как и белковое голодание, отрицательно отражается на духовном развитии растущего ребенка, то устранение этого дефицита становится необходимым уже из простых соображений гуманности. Правда, иодная недостаточность у человека является следствием не только недостатка иода в продуктах питания, но и присутствия в них HCN-гликозидов. Так, например, в Нигерии содержание иода в воде совершенно нормально, а образование зоба вызывается употреблением в пищу маниоки. Путем обработки соответствующими ферментами можно избавиться от HCN-гликозидов. В районах распространения эндемического зоба хороший профилактический эффект дает применение йодированной поваренной соли.

В почвах и растениях таежно-лесной Нечерноземной зоны, сухостепной, пустынной и горных биогеохимических зон иод содержится в недостаточном количестве или не сбалансирован некоторыми другими микроэлементами; с этим связано распространение в этих зонах эндемического зоба (Покатилов Ю.Г., 1979). Эндемический зоб довольно широко распространен на Земном шаре (рис. 78; Хенниг А., 1973). В животный организм иод поступает с пищей, водой, воздухом. Основным источником иода – растительные продукты и корма. Всасывание иода происходит в передних отделах тонкого кишечника. В организме человека накапливается от 20 до 50 мг иода, в т. ч. в мышцах около 10–25 мг, в щитовидной железе в норме 6–15 мг. В различных биогеохимических провинциях содержание иода в суточном рационе колеблется: для человека от 20 до 240 мкг, для овцы от 20 до 400 мкг. Суточная потребность в иоде человека и животных – около 3 мкг/кг массы. Введение в организм иода повышает обмен веществ, уси-

ливают окислительные процессы, тонизирует мышцы, стимулирует половую функцию (Ковальский В.В., 1972).

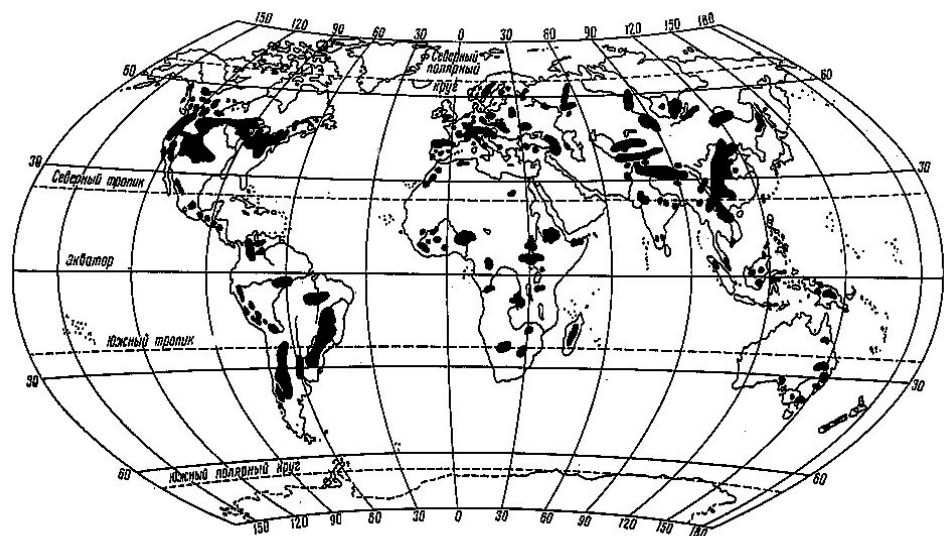


Рис. 78. Районы иодной недостаточности Земного шара

От обеспеченности животных иодом зависят функции щитовидной железы и уровень синтеза тироидных гормонов. При недостатке иода в организме животных снижается их продуктивность, а также интенсивность обмена белков, жиров и углеводов. Продолжительное скормливание беременным животным рационов, дефицитных по иоду, приводит к выкидышам, рождению мертвого приплода и задержанию последа (Кальницкий Б.Д., 1985).

4.3.4. Кобальт

*...Кобольдам добрым мы родня;
Хирурги гор, свой труд ценя,
Сверлим мы их по мере сил, –
Пускаем кровь из рудных жил;
Металлы грудой копим мы.
И кличем ласково из тьмы,
Чтоб бодрость путнику вдохнуть:
«Счастливый путь! Счастливый путь!»*

И.В. Гете. «Фауст» (1825)

4.3.4.1. Химия и история открытия кобальта

Кобальт – химический элемент первой триады VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 27 и атомной массой 58,9332; тяжелый металл серебристого цвета с розовым отливом. В природе элемент представлен одним устойчивым изотопом ^{59}Co . Искусственно получены четыре радиоактивных изотопа: ^{56}Co , ^{57}Co , ^{58}Co и ^{60}Co с периодом полураспада соответственно 77,7 сут., 271 сут., 70,91 сут. и 5,272 г.

Электронная структура атома кобальта: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$; атомный радиус 125,3, ковалентный – 116, ионный: Co^{2+} – 82, Co^{3+} – 64 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,88, по Оллреду 1,70; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,40, по Клементи 5,58, по Фрезе-Фишеру 7,63 (Эмсли Дж., 1993).

Название «кобальт» происходит от немецкого слова Kobold, что означает «карлик, охраняющий клады» (горный дух или нечистая сила), или от греческого слова kobalos, что означает «талантливый имитатор». Первые термин kobelt (что эквивалентно слову Kobold) упоминается в труде Георгия Агриколы «О горном деле и металлургии», опубликованном посмертно в 1556 г. (Рипан Р., Четяну И., 1972).

Синие кобальтовые стекла, эмали и краски были известны еще за 5000 лет до н. э. в Древнем Египте. Так, в гробнице Тутанхамона нашли множество предметов из синего стекла. Один из них был окрашен кобальтом. На статуэтках, появившихся в царствование V династии в Египте (2680-2530 гг. до н. э.), археологами были обнаружены красивые кобальтовые краски. За 1480 лет до н. э. ассирийцы отправляли в Египет стекло, окрашенное в синий цвет, под названием «вавилонский камень». В древних захоронениях, которые датируются XIII-XII вв. до н. э., были найдены множество предметов, окрашенных кобальтовыми красителями. В развалинах Трои и Помпеи также были обнаружены синие кобальтовые стекла. Знаменитые кобальтовые стекла были известны в Александрии, Византии, Греции и Риме со времен Адриана (76-138 г. н. э.). Красители, содержащие кобальт, применялись в Китае в 907-618 гг. до н. э. В средние века кобальтами называли руды, служившие для получения металлического серебра, свойства которого отличались от свойств обычного серебра. Считалось даже, что различия в свойствах чистого серебра и сплавов серебро-кобальт (которые получали из серебряных руд, содержащих соединения кобальта) обусловлены вмешательством сверхъестественной силы. Позднее кобальтом стали называть элемент, соединения которого использовались при получении синих эмалей и при окраске в синий цвет расплавленного стекла (Рипан Р., Четяну И., 1972).

Синее стекло в Древнем Египте изготавливали по тщательно скрываемым рецептам. В средние века ни одно из государств Европы не могло соперничать в производстве стекла с Венецианской республикой. Чтобы оградить секреты варки цветных стекол от чужого любопытства, правительство Венеции в XIII в. специальным указом перевело все стекольные фабрики на уединенный остров Мурано. Некоторое представление о том, какими способами охранялись там секреты производства, можно получить по следующей истории. Однажды с острова бежал подмастерье по имени Джорджио Белерино, а вскоре в одном из немецких городков сгорела стекольная мастерская. Ее владелец – его звали Белерино – был заколот кинжалом... И все-таки, несмотря на столь жестокие меры, секреты варки цветного стекла стали известны в других государствах. В 1520 г. Шнеберг разгадал секрет кобальтовых синей и установил, что они являются сложными арсенидами серебра, кобальта, никеля и висмута. В 1540 г. Христиан Шеррер использовал двойной силикат кобальта и калия для получения синих эмалей, применяемых в керамике (Казаков Б.И., 1977). Первооткры-

вателем кобальта стал шведский химик Г. Брандт. Датой открытия считается 1735 г. В своей «Диссертации по полуметаллам» он говорил об открытом им новом полуметалле – кобольде. Под полуметаллами Г. Брандт имел в виду вещества, которые многими своими качествами похожи на известные металлы, но не поддаются ковке. Он описал шесть полуметаллов: ртуть, висмут, цинк, сурьму, кобальт, мышьяк. Т. к. большинство висмутовых руд содержат кобальт, Г. Брандт в своей диссертации предложил несколько способов для того, чтобы различать кобальт и висмут. В 1744 г. Г. Брандт нашел новый минерал, содержащий кобальт, железо и серу. Этим минералом оказался сульфид кобальта Co_3S_4 . Впоследствии Г. Брандт провел детальное изучение кобальта. Оценивая заслуги Георга Брандта в день его похорон, выдающийся шведский естествоиспытатель Карл Линней сказал: «Король может потерять свою армию, – но не пройдет и года, как он получит новую, нисколько не хуже. Король может потерять свой флот, – но не пройдет и двух лет, как будет снаряжен другой. Но другого Брандта король не получит за все время пребывания на престоле».

В химических соединениях кобальт проявляет переменную валентность. В простых соединениях наиболее устойчив двухвалентный кобальт, в комплексных – трехвалентный. Для одно- и четырехвалентного кобальта получены только немногочисленные комплексные соединения. По своим химическим свойствам кобальт близок к железу, но менее активен, к воздуху и воде кобальт устойчив. В кислотах он растворяется значительно медленнее, чем железо, образуя соли двухвалентного кобальта. В концентрированных азотной и серной кислотах кобальт, как и железо, становится пассивным. Сильные щелочи на него не действуют. При нагревании кобальт взаимодействует с серой, селеном, фосфором, кремнием, углеродом, мышьяком, сурьмой и галогенами. В разбавленных соляной и серной кислотах кобальт медленно растворяется с выделением водорода и образованием соответственно хлорида и сульфата кобальта. Разбавленная азотная кислота растворяет кобальт с выделением нитрата кобальта.

4.3.4.2. Распространение кобальта в природе

В природе кобальт мало распространен: его кларк в земной коре равен $4 \cdot 10^{-3} \%$, почве – $1 \cdot 10^{-3}$, морской воде – $1 \cdot 10^{-7}$, растениях – $2 \cdot 10^{-5}$ и животных – $1 \cdot 10^{-6} \%$ (Виноградов А.П., 1952). Этот элемент энергично мигрирует в магмах, гидротермах и биосфере. Известно более 100 кобальтсодержащих минералов, в т. ч. 28 собственно кобальтовых, но только 4 распространены широко: кобальтин CoAsS , скуттерудит CoAs_3 , шмальтин-хлоантит $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_3$, саффлорит $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$ (Крутов Г.А., 1973). Накапливается кобальт в ультраосновных породах – $2 \cdot 10^{-2} \%$, меньше его в основных – $4,5 \cdot 10^{-3}$, средних – $2 \cdot 10^{-3}$ и кислых – $5 \cdot 10^{-4} \%$ (Виноградов А.П., 1952).

В биосфере кобальт мигрирует слабо и преимущественно рассеивается. Значительная концентрация этого элемента в осадочных породах $2,3 \cdot 10^{-3} \%$ происходит преимущественно за счет обломков основных и ультраосновных изверженных пород, силикатов, сернистых соединений железа, локально – продуктов извержения вулканов и в малых количествах

вах глобально – с метеоритной пылью. В биосфере кобальт образует устойчивые окислы, становится геохимическим спутником марганца и железа (Зырин Н.Г., Титова А.А., 1979).

В природных условиях, тесно связанных с геохимическими циклами железа и марганца, кобальт встречается в ионных формах Co^{2+} и Co^{3+} , возможно образование комплексного аниона $\text{Co}(\text{OH})_3^-$. В кислой среде кобальт относительно подвижен, но не мигрирует в растворах из-за активной сорбции оксидами железа, марганца и глинистыми минералами. Кроме того, при низких значениях pH происходит взаимообмен ионов Co^{2+} и Mn^{2+} , в результате чего образуется $\text{Co}(\text{OH})_2$, который осаждается на поверхности оксидов. С увеличением pH сорбция кобальта оксидами марганца резко усиливается (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

В гумидных ландшафтах кобальт выщелачивается из почв, его мало и в растениях. В Шотландии, Австралии, нечерноземных областях бывшего СССР известны заболевания домашних животных из-за дефицита кобальта (требуется подкормка и удобрения кобальтом). Особенно бедны кобальтом песчаные почвы лесных районов. В сухом климате кобальт мигрирует в почвах слабо, и дефицит этого элемента наблюдается реже. В поверхностных и грунтовых водах влажного климата содержится $n \cdot 10^{-7}$ - $n \cdot 10^{-6}$ г/л кобальта, в степях и пустынях – до $n \cdot 10^{-5}$. Это отвечает коэффициенту водной миграции 0,п, который несколько меньше, чем у меди и никеля. Большая часть кобальта мигрирует с глинистыми взвешями. В условиях высокого ОВП происходит окисление Co^{2+} до Co^{3+} и накопление кобальта вместе с гидроксидами марганца. Черные гидроксиды марганца обогащены кобальтом. Асболаны особенно характерны для кор выветривания ультраосновных пород влажных тропиков, где они имеют промышленное значение (Перельман А.И., 1989).

На рисунке 79 показан круговорот кобальта в природе.



Рис. 79. Круговорот кобальта в природе

Содержание кобальта в почвах определяется в основном составом и происхождением материнских пород и типом почвообразования. Наиболее бедны этим элементом кислые горные породы – граниты, гнейсы, порфири-ты, в которых валовое содержание кобальта чаще всего не превышает 2 мг/кг. Богаче кобальтом основные вулканические образования, которые содержат его от 10 до 90 мг/кг породы. Глины и другие осадочные отложе-

ния породы по содержанию кобальта занимают среднее положение. Наряду с бедными кобальтом глинами (от 2 до 9 мг/кг) встречаются глины, содержащие его от 10 до 50 мг/кг (Пейве Я.В., 1961).

Содержание кобальта в почвах бывшего Советского Союза увеличивается в направлении с северо-запада на юго-восток и на восток к Уралу. На Крайнем Севере в зонах тундры, лесотундры, северной и средней тайги, где развиты подзолистые и болотные почвы, на ледниковых отложениях разного возраста и механического состава обнаружены самые низкие количества кобальта – 1 и 1-5 мг/кг. Исключение составляют почвы Кольской и Канинско-Печорской провинций и дерново-подзолистые почвы Заонежья, в которых содержание элемента возрастает до 10-15 мг/кг. В зоне южной тайги и широколиственных лесов, где преобладают дерново-подзолистые и серые лесные почвы, обнаружены средние концентрации кобальта – 5-10 мг/кг. В пределах этой зоны выделяются отдельные массивы легких песчаных почв (Белоруссия, Латвия, Украинское Полесье, Закарпатье, Ярославская, Ивановская области и др.) с низким уровнем кобальта. В то же время серые почвы ополей, формирующиеся на карбонатных суглинках, богаты элементом – 10-15 мг/кг. Значительно повышается содержание кобальта в почвах Приуралья (до 15-20 мг/кг и выше) в связи с высокой концентрацией элемента в почвообразующих и подстилающих породах. Серые лесные почвы и черноземы лесостепной и степной зон довольно богаты кобальтом (10-20 мг/кг). В черноземах степной части Крыма и каштановых почвах Присивашья содержание его возрастает до 20-25 мг/кг. Однако почвы Ставропольского края, а также сухостепной, пустынно-степной и полупустынной зон выделяются низким количеством элемента (1-5 мг/кг). Наиболее богаты им почвы горных ландшафтов Крыма, Кавказа, Урала (15-25 мг/кг). В почвах Азербайджана содержание валового кобальта варьирует от 1 до 30 мг/кг (Зырин Н.Г., Титова А.А., 1979). Минимальные количества элемента обнаружены в сероземах и наиболее высокие – в каштановых и солончаковых почвах. На Кавказе в районе кобальтовых месторождений выделяются почвы с избыточным содержанием элемента. Средне и высоко обеспечены кобальтом и красноземы Грузии.

Закономерности распределения кобальта в почвах Сибири и Дальнего Востока те же, что и для Европейской части России. Содержание кобальта уменьшается в легких почвах и особенно формирующихся в условиях промывного режима. Условия вечной мерзлоты севера и северо-востока страны затормаживают потери элемента из почв и пород (на Таймыре от 8,4 до 16, в Якутии – 8-22 мг/кг). Но в ряде ландшафтов Якутии, где почвы лучше дренированы, обнаружен дефицит кобальта. Утяжеление механического состава, накопление органического вещества повышает количество кобальта в почве. В лесостепной и степной зонах Сибири наличие кобальта сильно варьирует. Черноземы Томской области содержат до 11,6, Алтайского края – до 20 мг/кг элемента. Очень мало кобальта в почвах Курганской области: в черноземах от 3 до 5, в серых лесных – 0,63-0,74 мг/кг. Тулуно-Иркутская лесостепь имеет почвы с низкими концентрациями элемента – 2-6 мг/кг. Черноземы Красноярского края содержат кобальта от 5 до 31 мг/кг. В лугово-степной части Западного Забайкалья, а также в степях Кулунды выявля-

ются районы с дефицитом кобальта. В почвенном покрове Дальнего Востока и Сахалина обнаружены районы и с малым (до 4-5) и большим (до 34 мг/кг) количеством кобальта. Содержание этого элемента в черноземах Казахстана сильно колеблется (от 4 до 32 мг/кг) в зависимости от механического состава почв. В сероземах и луговых почвах Узбекистана содержится 2-16 мг/кг кобальта. Здесь в ряде районов наблюдается дефицит этого элемента. Например, в юго-восточной части Каракумов сероземы содержат 2-4,5 мг/кг кобальта. В Южном Таджикистане количество кобальта в сероземе и других почвах уменьшается от 13 до 1,2 мг/кг параллельно с нарастанием аридности климата; здесь обнаружены заболевания людей анемией из-за недостатка кобальта в почвах. В почвах Киргизии средняя концентрация кобальта – 8-15 мг/кг.

Весьма неравномерно распределен кобальт и в почвах Краснодарского края. По данным Е.В. Тонконоженко (1973), валовое содержание элемента в почвах изменялось от 7 до 26 мг/кг и в среднем составляло 10,9 мг/кг. В соответствии с содержанием валового кобальта в 0–25 см слое почвы края Е.В. Тонконоженко (1973) объединил в ряд групп (рис. 80). Наименьшее содержание кобальта (в среднем 5–10,5 мг/кг) в черноземах долинных, слабогумусных, каштановых почвах, луговых и аллювиально-луговых суглинистых и перегнойно-карбонатных почвах. В глинистых и тяжелоглинистых малогумусных и среднегумусных черноземах в среднем 10,5–12 мг/кг. В группу со средним содержанием кобальта 12–20 мг/кг вошли преимущественно почвы горной и предгорной зон, развивающиеся на породах, сравнительно обогащенных кобальтом – горно-лесные бурые, серые лесные почвы, перегнойно-карбонатные выщелоченные, а также черноземы слитые, лугово-черноземные и луговые солонцеватые глинистые и тяжелосуглинистые почвы.

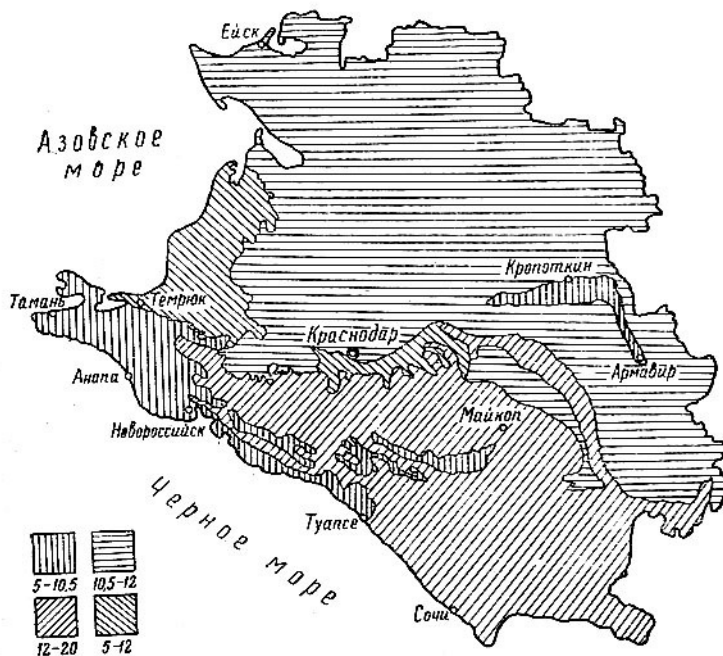


Рис. 80. Картограмма содержания валового кобальта в почвах Краснодарского края, мг/кг

Широкий диапазон колебаний валового кобальта является следствием большого разнообразия географических и физико-географических условий на территории Краснодарского края.

Результаты почвенного обследования Н.Г. Зырина, В.Д. Василевской и Ю.Н. Зборищук (1974) позволяют выделить в почвенном покрове бывшего СССР области с повышенным валовым содержанием кобальта – Кольский полуостров, Тиманский и Донецкий кряжи, средний и высокогорный Кавказ, горный Крым. В почвах этих областей содержится 10-25 мг/кг валового кобальта. Как следует из сводки Ю.А. Потатуевой (1964), в почвах штата Нью-Джерси (США) общее содержание кобальта колеблется в пределах 0,2-30,8 мг/кг, Западного Пакистана – 7,4-16,3, Израиля – 1,7-10,6, Индии – 4,0-78,0 мг/кг.

Не существует единой общепризнанной классификации форм кобальта в почве. Так, П.А. Власюк (1969) констатирует лишь, что «он входит в состав почвенных алюмосиликатов, находится в поглощенном состоянии на поверхности минеральных и органических коллоидов». По мнению Я.В. Пейве (1963), кобальт в почве находится в легкорастворимой и обменной формах, в составе карбонатов органических веществ и глинистых минералов. Ю.А. Потатуева (1964) указывает в своем обзоре, что в почве кобальт может находиться в четырех формах: 1) водорастворимой; 2) легкообменной; 3) кислоторастворимой и 4) необменной. Н.Г. Зырин и А.А. Титова (1979) различают: 1) водорастворимые (водная вытяжка); 2) обменные и легкорастворимые (ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4 по Барону); 3) в составе карбонатов (экстракция 1 н. HCl до полного разрушения углекислых солей при равновесном значении рН=4,0); 4) в составе органических веществ (разность между содержанием кобальта в 1 н. HCl вытяжке после и до обработки почв 30 %-ным H₂O₂); 5) в составе свободных окислов железа (разность между содержанием кобальта в вытяжке по Меру-Джексону из почв, обработанных H₂O₂, и количеством его в составе органических веществ); 6) в составе глинистых минералов (разность между содержанием кобальта в вытяжке 20 %-ной HCl из прокаленных почв и количеством его в составе органических веществ, окислов железа и карбонатов); 7) в составе первичных минералов (разность между валовым содержанием кобальта и количеством его в вытяжке 20 %-ной HCl после прокаливания почвы).

Потребление растениями кобальта из почвы возможно из разнообразных соединений, находящихся не только в почвенном растворе, но и в твердой ее фазе. Однако наиболее доступными для них все же являются легкорастворимые и обменные формы, охватываемые понятием «подвижный кобальт». Существует дифференцированный подход к выбору методов определения подвижных форм кобальта в почве в зависимости от типа почвы, ее свойств и агрохимической характеристики. Для дерново-подзолистых почв наиболее широкое распространение нашло определение подвижного кобальта с нитрозо-Р-солью в 1 н. HNO₃ вытяжке по

Я.В. Пейве и Г.Я. Ринькису. При анализе черноземов, каштановых и серых, используют ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8, предложенный Н.К. Крупской и А.М. Александровой.

По данным А.А. Титовой (1978), примерно 95 % кобальта почвы закреплено органическим веществом в решетке глинистых минералов и окклюдируется полугорными окислами в труднодоступном для большинства растений состоянии и лишь 5 % этого элемента находится в обменной форме, доступной растениям. В почвенном растворе кобальт присутствует в виде солей азотной, серной и соляной кислот, которые и являются основными источниками питания растений.

Содержание подвижного кобальта в почвах России колеблется в пределах 0,04-10,4 мг/кг почвы (Ринькис Г.Я., Рамане Х.К., Паэгле Г.В., 1979). По данным Я.В. Пейве (1980), количество подвижного кобальта в дерново-подзолистых почвах составляет 0,1-3,0, черноземах – 1,1-2,2, сероземах – 0,9-1,5, каштановых – 1,1-6,0, бурых – 0,6-2,2 мг/кг почвы. По содержанию подвижного кобальта почвы Северного Кавказа располагаются в убывающем порядке следующим образом: горно-лесные бурые, лугово-черноземовидные, горно-лесные серые, черноземы слитые, черноземы выщелоченные малогумусные среднесуглинистые, черноземы обыкновенные малогумусные, слабогумусные и каштановые, перегнойно-карбонатные, черноземы долинные суглинистые (Садименко П.А., Белицина Г.Д., Бясов К.Г. и др., 1981). Согласно результатам химического анализа Е.В. Тонконоженко (1973), в почвах Краснодарского края подвижного кобальта содержится 0,8-5,0 мг/кг. Различаются по количеству подвижного кобальта и почвы зоны рисосеяния Кубани. По нашим данным, подвижным кобальтом лучше обеспечена лугово-черноземная солонцеватая почва (1,26 мг/кг). Наиболее бедны им аллювиальная лугово-болотная (0,62 мг/кг) и аллювиальная луговая (0,75 мг/кг). Близки луговая, лугово-черноземная и перегнойно-глеевая, содержащие его меньше (0,89-0,96 мг/кг), чем лугово-черноземная солонцеватая, но значительно больше, чем луговая и аллювиальная луговая.

На рисунке 81 приведена картограмма содержания подвижного кобальта в почвах Краснодарского края (Тонконоженко Е.В., 1969, 1973). В группу с наименьшим количеством доступного кобальта (1–2 мг/кг) выделены черноземы долинные, перегнойно-карбонатные типичные, луговые и аллювиально-луговые легкие почвы. В группу со средним содержанием подвижного кобальта 2–2,5 мг/кг отнесены слабогумусные черноземы и каштановые почвы, луговые солонцеватые, черноземы малогумусные карбонатные. В тяжелых почвах с более высоким содержанием гумуса, нейтральной или слабокислой реакцией – черноземах малогумусных выщелоченных, слитых, среднегумусных, горно-лесных и лесостепных серых и лугово-черноземных почвах кобальта содержится 2,5–3 мг/кг. Наиболее высоким содержанием подвижного кобальта (3–4 мг/кг) отличаются горно-лесные бурые и выщелоченные перегнойно-карбонатные почвы. Почвы дельты р. Кубани имеют 1–2,5 мг/кг кобальта.

П.А. Власюк (1956; 1964) на основании своих полевых экспериментов пришел к выводу, что уровень содержания подвижного кобальта

1,7-2,5 мг/кг почвы недостаточен для получения хорошего урожая зерновых и пропашных культур, а также для обеспечения выращивания полноценных кормов.



Рис. 81. Картограмма содержания подвижного кобальта в почвах Краснодарского края

Наличие подвижного кобальта в почве зависит от ряда факторов, в первую очередь от ее гранулометрического состава. Как следует из обзора Ю.А. Потатуевой (1964), количество кобальта в почве по профилю увеличивается с глубиной, а по фракциям гранулометрического состава – от песка к глине. Глина, как правило, содержит в 7 раз больше данной формы кобальта, чем фракция песка. На значительную обедненность песчаных отложений подвижным кобальтом указывает также Е.М. Коробова (1981). По ее данным, песчаные отложения значительно беднее кобальтом (1,30 мг/кг), чем покровные суглинки и морена тяжелого гранулометрического состава (11,56 мг/кг). Значение гранулометрического состава почвы в обеспечении растений кобальтом, по мнению Ю.А. Потатуевой (1983), определяется содержанием в почве коллоидной фракции, связывающей микроэлемент в доступной для растений форме и предохраняющей, в известной мере, от вымывания или более прочного закрепления. На адсорбцию кобальта почвой, а, следовательно, доступность кобальта растениям значительное влияние оказывает реакция почвы – с увеличением карбонатности снижается подвижность кобальта (Кедров-Зихман О.К., 1957). На подвижность и доступность растениям кобальта определенное влияние оказывает гумусированность почвы. По данным Н.Ф. Ермоленко (1961), при повышении содержания гумуса в почве подвижность кобальта

уменьшается в связи с переходом его в малодоступные формы, связанные с органическим веществом. При изучении взаимодействия кобальта с гуминовыми кислотами почвы и торфа при различных значениях рН А.И. Агаповым (1968) установлено, что чем выше рН, тем больше кобальта связывается гуминовыми кислотами. Поэтому доступность кобальта снижается по мере перехода к нейтральным и щелочным почвам. По данным Б.А. Ягодина и И.В. Тищенко (1978), к факторам, способствующим увеличению подвижности в почве и доступности растениям кобальта, относятся: снижение рН почвенного раствора, внесение физиологически кислых удобрений, обогащение почвы углекислым газом, разложение корневых и пожнивных остатков, внесение органических удобрений, усиление микробиологической активности. К факторам, уменьшающим подвижность в почве и доступность растениям кобальта, авторы относят известкование, поглощение микроэлемента почвенными коллоидами и гумусом с образованием внутрикомплексных соединений. Определенное влияние на подвижность этого элемента оказывает окислительно-восстановительный потенциал почвы. При низких его значениях ($E_h=50-100$ мВ) в почве образуются нерастворимые соединения кобальта – гидрокарбонаты, сульфиды, фосфиды (Ковда В.А., 1985).

Специфические условия, имеющие место на рисовом поле, в значительной степени влияют на подвижность кобальта. По данным О.А. Досеевой (1989), за период затопления количество подвижных форм этого элемента заметно снижается и оказывается значительно ниже, чем отмечалось первоначально.

В условиях орошаемого земледелия некоторое количество кобальта может вноситься с водой при поливе. В связи с этим в поливной воде содержание кобальта не должно превышать 1,0 мг/л, т. к. большая концентрация может отрицательно сказаться на продуктивности растений (Новиков В.М., Элин Э.Е., 1981). В поверхностных водах Краснодарского края кобальта содержится 1,2-2,4 мкг/л. При таких концентрациях кобальт не может служить существенным источником питания для растений, а тем более приводить к прогрессивному накоплению его в почве при орошении. Низкое содержание этого элемента в поверхностных водах объясняется тем, что при контакте воды с кислородом воздуха кобальт, окислившись, выпадает в виде гидрата, т. к. в речной и озерной водах рН в большинстве случаев находится в пределах 7,8-8,3 (Ермоленко Н.Ф., 1966). При наличии в водах органических соединений такого снижения содержания в них кобальта не происходит из-за образования с ними внутрикомплексных соединений этого микроэлемента.

4.3.4.3. Значение кобальта в жизни растений

Кобальт входит в состав низших и высших растений. Об обнаружении кобальта в растениях впервые сообщается в работе Ю. Легрипа, опубликованной в 1841 г. (Ягодин Б.А., 1970). Наличие этого элемента в поверхностных слоях литосферы было неопровержимо доказано датским натуралистом Г. Форхгаммером в 1854 г., обнаружившим его у человека и животных, в морских водорослях, золе древесных растений (Власюк П.А.,

1969). Наш выдающийся соотечественник В.И. Вернадский в 1922 г. опубликовал первые систематизированные данные количественного содержания кобальта в сухой массе различных растений. Согласно накопленным к настоящему времени данным, содержание кобальта в растениях зависит от их видовой принадлежности и колеблется от 0,01 до 0,85 мг/кг сухой массы и в среднем составляет 0,2 мг/кг. Максимальное количество кобальта содержится в растениях семейства бобовых, меньше – злаковых. Так, у представителей семейства бобовых растений количество микроэлемента составляет 0,13 мг/кг, семейства злаковых – 0,05 мг/кг (Хеннинг А., 1976). В.К. Андрищенко и А.П. Выродова (1981), обобщив литературные данные, определили среднее содержание кобальта в овощных культурах: баклажанах – 1,22, луке – 3,65, моркови – 2,79, овощном горохе – 5,92, огурцах – 1,23, редисе – 3,62, свекле – 5,01 мг/100 г сырой массы. По данным Е.В. Тонконоженко (1973), в растениях, выращенных на различных почвах Кубани, кобальт присутствует в количестве 0,05-0,38 мг/кг. В зерне риса кобальта содержится 0,14-0,82, в надземной вегетативной массе – 0,12-1,92, в корнях – 0,24-1,67 мг/кг сухой массы. Вынос этого элемента урожаем риса составляет 2,0-5,5 г/га (Тищенко И.В., 1975). Растения, произрастающие на почвах, бедных кобальтом, содержат его в незначительных количествах. Существует зависимость между наличием кобальта в растениях и метеорологическими условиями периода вегетации. В засушливые годы в растениях накапливается кобальта меньше, чем в годы с повышенной влажностью. По накоплению этого элемента в органах растений они располагаются в следующем убывающем порядке: семена, листья и стебли, корни (Егорова Т. К., 1966). С возрастом количество кобальта в корнях и листьях относительно уменьшается, в репродуктивных органах возрастает. Кобальт в растениях не реутилизируется, поэтому они нуждаются в нем в течение всего вегетационного периода.

Согласно данным О.К. Кедрова-Зихмана, Р.Е. Розенберга и Л.Н. Протасина (1956), в краевой части первой пары настоящих листьев у столовой свеклы кобальта содержится больше, чем в центральной части листа. Исследования передвижения кобальта при внесении его на листья фасоли и томата показали, что кобальт транспортируется как с восходящими, так и с нисходящими токами. В опытах О.А. Досевой (1989) предпосевная обработка семян риса кобальтом увеличивала поступление кобальта во все органы растения. Однако при заделке кобальтовых удобрений в почву микроэлемент в большей степени концентрировался в корневой системе риса.

Дефицит, оптимум и избыток кобальта в тканях растений составляет соответственно 0,02; 0,03-1,00 и 1,01-50,00 мг/кг сухого вещества (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Положительное влияние кобальта на продуктивность растений было показано еще в 1930 г. К.К. Гедройцем. Тем не менее, необходимость его для нормального развития растений была доказана лишь в конце 50-х годов, когда S. Ahmed и H.G. Evans показали необходимость кобальта для бобовых, симбиотически фиксирующих молекулярный азот, а S.B. Wilson и D.J. Nocholos – для роста и развития неинокулированных бобовых культур и пшеницы (Ягодин Б.А., Ступакова Г.А., 1989).

Кобальт поступает в растения в форме катиона, хелатных соединений и витамина В₁₂. В растительном организме 50 % кобальта находится в ионной форме, 30 % – составляют органические соединения и 20 % – входят в состав кобамидных соединений и витамина В₁₂ (Ягодин Б.А., 1970). Кобальт в органическом комплексе витамина В₁₂ в 100000 раз активнее неорганических его форм (Власюк П.А., 1969).

Физиологическая роль кобальта в растениях в первую очередь связана с его участием в окислительно-восстановительных процессах, происходящих в клетке. Кобальт в составе витамина В₁₂ участвует в реакциях изомеризации. В частности, он катализирует превращение глутамина в метиласпарагиновую кислоту и метил-молонил-коэнзим (Кретович В.Л., 1986). Кроме того, кобамидные коэнзимы принимают участие в миграции водородных радикалов в пределах пиррольных ядер и в реакциях внутримолекулярного переноса водорода при превращении диолов в альдегиды. Кобальт-метилкорриноид может служить донором метильных групп для метилирования т-РНК. Найдена В₁₂-коэнзимзависимая рибонуклеотид-редуктаза. Кобамидные коэнзимы участвуют в синтезе ДНК и в клеточном делении. Реакция метилирования имеет значение во многих процессах, в частности, в повышении устойчивости растений к некоторым болезням. Например, возбудитель фузариозного вилта вырабатывает токсин – фузариевую кислоту. В результате метилирования образуется нетоксичное метиламидное производное (Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И., 2002).

В форме катиона кобальт катализирует окисление каротина, органических и ненасыщенных жирных кислот. Он участвует в таких ферментативных реакциях как карбоксилирование и декарбоксилирование, гидролиз пептидных связей, гидролиз фосфорных эфиров, перенос фосфорных групп (Ягодин Б.А., 1964). Кобальт повышает активность ферментов фосфатазы, аргиназы, лецитиназы, аминопептидазы, нитратредуктазы, гидрогеназы, аскорбиноксидазы, нитратредуктазы, каталазы и пероксидазы (Власюк П.А., 1969).

Активизация деятельности дегидрогеназ под действием кобальта позволяет предположить участие его в симбиотической фиксации молекулярного азота за счет усиления активности водороддонорной системы азотфиксации в клубеньках бобовых культур (Ягодин Б.А., Овчаренко Г.А., 1969). Под действием кобальта в клубеньках бобовых растений одновременно с увеличением содержания витамина В₁₂ повышается количество леггемоглобина и, что особенно важно, – усиливается фиксация азота атмосферы (Троицкая Г.Н., Северова Н.А., Жизневская Г.Я., 1981). На этом основании Б.А. Ягодин (1970) необходимость кобальта для азотфиксации связывает с положительным влиянием витамина В₁₂ на количество и качество леггемоглобина, содержащегося в клубеньках бобовых растений. Как считает Г.Я. Жизневская (1972), с помощью кобамидных коферментов в клубеньках активизируется биосинтез белковых соединений вообще и синтез азотфиксирующего фермента нитрогеназы в частности, что в итоге усиливает процесс азотфиксации. Усиление азотфиксации кобальтом может происходить и путем его положительного влияния на гидрогеназу. Она, как известно, является ферментом, осуществляющим активизацию водорода. Согласно Н.Е. Лисовой (1968), не

только кобальт, но и витамин В₁₂, внесенные в питательную среду, увеличивают количество фиксированного растением азота.

Аргиназа, аминопептидаза, лецитиназа и нитратредуктаза относятся к ферментам азотного обмена, что предопределяет влияние кобальта на этот важнейший процесс метаболизма. И действительно, получены данные о причастности кобальта к азотному метаболизму. О.А. Досеева (1989) наблюдала усиление синтеза белковых соединений в период активного роста и формирования вегетативных органов растений риса под влиянием кобальта. М.Я. Школьником и В.П. Боженко (1959) обнаружено повышение содержания глутаминовой кислоты, аланина, серина и пролина под воздействием этого микроэлемента. По мнению К. Кенжеева (1971), кобальт способствует синтезу промежуточных продуктов азотного и белкового обмена. Тот факт, что кобальт, поступая в растения, увеличивает содержание белка, дало основание Т.А. Даниловой и Е.Н. Демкиной (1967) предположить существование связи микроэлемента с синтезом белка. Эта связь, по мнению Б.А. Ягодина и Г.А. Ступаковой (1989), может осуществляться за счет действия на структуру и устойчивость рибосом, активирования или влияния на функционирование РНК. Б.А. Ягодин (1970) считает причиной глубоких изменений в обмене веществ в растениях под действием кобальта его влияние на состав и структуру клеточных белков. Им впервые обнаружено возникновение кобальтового хлороза при использовании для предпосевной обработки семян повышенной концентрации этого элемента и изучен биохимический механизм этого явления. Оказалось, что кобальтовый хлороз прежде всего вызывает нарушение биосинтеза целого ряда высокомолекулярных белков, образующих хлорофилл-белковые комплексы, одновременно при этом наблюдается увеличение содержания низкомолекулярных белков. Позже им же с коллегами удалось показать значительные количественные изменения белкового состава растений под влиянием обработки семян водными растворами солей кобальта (Ягодин Б.А., Троицкая Г.М., Генерозова И.П. и др., 1974). Кобальт может участвовать и в обмене амидов в растениях, благодаря его специфическому действию на свойства ферментов этого обмена. Как в ионной форме, так и в составе тетрапиррольных структур он выполняет определенные функции в ферментативных реакциях, регулирующих нуклеиновый обмен; активизирует щелочную фосфатазу, поддерживая тем самым необходимую для проявления активности конформацию фермента.

Имеются данные о положительном влиянии кобальта на содержание общего и органического фосфора и более энергичного их включения в обмен веществ. Влияние кобальтовых удобрений на поглощение азота, фосфора, калия и самого кобальта и их отток в репродуктивные органы отмечены рядом исследований. Кобальт оказывает положительное влияние на содержание свободной воды, несколько снижая количество связанной воды, тем самым повышает интенсивность транспирации. Важную роль этот элемент играет в энергетическом обмене растительной клетки. Под его влиянием возрастает количество аденозинтрифосфорной кислоты. В наших опытах кобальт повышал интенсивность дыхания растений во все фазы вегетации риса (Алешин Е.П., Шеуджен А.Х., Досеева О.А. и

др., 1987). Он оказывает влияние на формирование и функционирование фотосинтетического аппарата. В частности, он способствует большему насыщению единицы площади листа хлоропластами (Липская Г.А., 1986), положительно влияет на содержание хлорофилла и повышает его устойчивость. Действие кобальта на накопление хлорофилла обусловлено положительным его влиянием на устойчивость хлорофилл-белково-липидного комплекса (Ягодин Б.А., 1970).

Б.А. Ягодин и Г.А. Ступакова (1989) высказывают мнение о возможности участия кобальта в определенных этапах биосинтеза хлорофилла и его предшественников. В пользу этого говорит и то, что биосинтез витамина В₁₂ протекает тем же путем, что и образование геминных и хлорофильных порфиринов (Липская Г.А., 1975). Кроме того, кобальт может играть и специфическую роль в биосинтезе боковых цепей хлорофилла и бактериовиридина за счет осуществления миграции радикалов в пределах пиррольного ядра (Годнев Т.Н., Кондратова Е.В., Успенская В.Э., 1966).

Г.А. Липская и И.Е. Скурко (1981) показали, что кобальт активизирует биосинтез хлорофилла посредством стимуляции синтеза белка цитоплазмы и хлоропластов. По мнению Б.А. Ягодина (1970), этот элемент, прежде всего, вызывает окисление каротиноидов, вовлечение их в окислительно-восстановительный процесс клетки. Под действием кобальта активизируется фотохимическая активность хлоропластов, оцениваемая по реакции Хилла. В частности, Г.А. Липской (1980) удалось показать увеличение активности этой реакции в процессе деления этиолированных растений, большую ее чувствительность к изменениям освещения, отсутствие корреляции с накоплением пластидных пигментов. Судя по ее данным, при дополнительном обеспечении растений кобальтом фотохимическая активность хлоропластов возрастает параллельно увеличению в них содержания белка.

Увеличивая количество хлорофилла и его фотосинтетическую активность, кобальт повышает в целом интенсивность фотосинтеза растений. Причем, кобальт оказывает положительное влияние как на дневную, так и на сезонную динамику интенсивности фотосинтеза и снижает ее полуденную депрессию. Он способствует более интенсивному оттоку ассимилятов из листьев и проводящей системы в стебли, корни и репродуктивные органы.

Кобальт способствует повышению высоты растений, накоплению их зеленой массы и сухого вещества, увеличивает энергию прорастания и всхожесть семян, положительно влияет на формирование, рост и физиологическую активность корней. Он стимулирует клеточную репродукцию листьев. Оптимальные концентрации микроэлемента увеличивают толщину и объем мезофилла в листьях, число и размеры клеток губчатой и столбчатой паренхимы в единице площади листа. Согласно гипотезы Г.А. Липской (1980), в основе механизма влияния кобальта на рост и развитие растений лежит его связь с гормональным балансом клетки, прежде всего в звене ауксин-этилен. Кобальт угнетает биосинтез этилена в звене превращения метионина в этилен, который является антагонистом действия оптимальных концентраций ауксина. Блокируя биосинтез этилена, кобальт может усиливать действие ауксина, стимулирующего растяжение и деление клеток (Мецлер Д., 1980).

По данным О.К. Кедрова-Зихмана (1957), кобальт способствует более раннему цветению и сокращению продолжительности вегетационного периода растений. Этот элемент оказывает значительное положительное действие на минеральный обмен растений. Кобальт способствует интенсивному поглощению растениями азота, фосфора, калия, магния, марганца, но ограничивает поступление в них свинца. Под его воздействием повышается устойчивость растений к неблагоприятным условиям среды, в частности, возрастает жаро- и морозостойкость, засухо-, болезне- и солеустойчивость, устойчивость к полеганию (Володько И.К., 1983). Положительное влияние кобальта на холодостойкость растений обусловлено усилением накопления в них углеводов, а жаростойкость – улучшением энергетического баланса клетки. Что касается физиологических механизмов, определяющих положительное действие микроэлемента на солеустойчивость растений, то они могут быть ориентированы как на уменьшение поступления хлора, так и на его детоксикацию в тканях.

Кобальт вступает во взаимодействие со всеми металлами, которые геохимически ассоциируются с железом. Однако, наиболее тесные взаимосвязи наблюдаются между кобальтом и марганцем или кобальтом и железом в почвах и между кобальтом и железом – в растениях. Геохимический и биохимический антагонизм между этими металлами возникает в связи с их способностью располагаться в одних и тех же позициях кристаллических структур и из-за сходства их металлорганических соединений (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Растения в одинаковой степени чувствительны как к недостатку, так и избытку кобальта в питательной среде. При его недостатке ослабевают физиолого-биохимические процессы и рост растений; снижается продуктивность и ухудшается качество урожая. Основные симптомы недостатка кобальта у риса: слабый рост, межжилковый хлороз листьев, высокая стерильность колосков и низкая продуктивность растений (Досеева О.А., Шеуджен А.Х., 1990).

При избыточном потреблении корнями растений кобальт включается, главным образом, в транспирационный ток, что приводит к обогащению этим металлом краев и кончиков листьев. Поэтому наиболее характерными признаками токсического действия кобальта являются побеление и отмирание этих участков листьев. Однако, начальная реакция растений на избыток кобальта – это межжилковый хлороз молодых листьев, который тесно связан с железистым хлорозом. Цитологические эффекты избытка этого элемента проявляются в подавлении митоза и повреждении хромосом или в повреждении эндоплазматического ретикула корневых окончаний, а также в нарушении флоэмы побочных жилок. Высокие концентрации кобальта в питательной среде вызывают нарушение в снабжении растения элементами минерального питания (Ягодин Б.А., 1970). Отмечено накопление корнями растений меди, цинка, марганца, молибдена и задержка их оттока в надземные органы при избытке кобальта. Высокие дозы кобальтовых удобрений снижают поступление в растения кальция и наоборот (Школьник М.Я., 1974). Имеются сведения об антагонизме кобальта и алюминия, кобальта и железа, кобальта и марганца (Пейве Я.В., 1980), что обеспечивает снижение его токсичности при избыточном содержании его в почве.

Несмотря на то, что в природных условиях содержание кобальта изменяется в широких пределах, токсическое его воздействие наблюдается нечасто. Однако наличие больших количеств легко доступного для усвоения кобальта, например, в загрязненных почвах, может серьезно повлиять на рост растений и их метаболические функции. Так, кобальтовый токсикоз у риса проявляется при его содержании в почве более 25 мг/кг. Отрицательное влияние кобальта на жизнедеятельность этой культуры начинается с прекращения роста зародышевого корня и задержки образования боковых корешков. В дальнейшем нарушения корневой системы сказываются на росте и развитии надземных органов: листья становятся хлоротичными, ослабляется рост, снижается урожай или растения вообще погибают.

4.3.4.4. Кобальт в организме человека и животных

Кобальт является одним из важнейших биогенных элементов. Общая масса кобальта в организме взрослого человека примерно 14 мг, что составляет менее $2 \cdot 10^{-6}$ %. Кобальт участвует в метаболизме азота и биосинтезе белков, в углеводном и минеральном обмене. Около 10 мг из этой массы находится в форме цианокобаламина, т. е. жирорастворимого витамина B_{12} и его аналогов. Этот витамин представляет собой комплекс Co^{3+} , он участвует в синтезе гемоглобина и в процессе кроветворения и его недостаток вызывает пернициозную анемию (Москалев Ю.И., 1985). При дефиците кобальта в рационе животных уже в течение первой недели концентрация витамина B_{12} в рубцовом содержимом снижается с 0,97 до 0,15 мкг/г сухого вещества, а в сыворотке крови – с 1300 до 200 мг/мл. При инъекции в рубец раствора хлористого кобальта уровень синтеза витамина B_{12} микрофлорой рубца достигает нормы через 72 ч (Кальницкий Б.Д., 1985). Растения и животные не могут синтезировать витамин B_{12} . Его вырабатывают лишь некоторые виды бактерий. Среди почвенных микроорганизмов важным продуцентом витамина B_{12} является *Azotobacter chroococcum* (Ягодин Б.А., Ступакова Г.А., 1989). В желудочно-кишечном тракте животных такие бактерии имеются (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000).

Суточная потребность человека в кобальте равна примерно 7-15 мкг и удовлетворяется за счет его поступления с пищей. Потребность животных в кобальте зависит от их вида, возраста и продуктивности. Наиболее нуждаются в кобальте жвачные, которым он необходим для развития симбиотической микрофлоры в желудке. Суточная потребность в кобальте у дойных коров составляет 7-20 мг, у овец – около 1 мг. При недостатке кобальта в рационе снижается продуктивность животных, нарушаются обмен веществ и кроветворение, у жвачных возникают эндемичные заболевания – аacobальтозы (Раецкая Ю.И., 1973).

Содержание кобальта в почвах обуславливает количество этого элемента в растениях и уровни поступления его в организм травоядных животных. Если содержание кобальта в почвах составляет менее $2 \cdot 10^{-6}$ %, возникает тяжелое специфическое заболевание рогатого скота и овец вследствие его недостаточности: энзоотический маразм, береговая болезнь, кустарниковая болезнь (Войнар А.И., 1960). Специфические симптомы кобальтовой недостаточности у жвачных не проявляются. первыми

признаками считаются уменьшение аппетита и вялость. У растущих животных за этим следует остановка роста, у взрослых – похудание. К этим симптомам и присоединяются анемия и связанное с ней побледнение кожных покровов. У крупного рогатого скота кожа покрывается корками, у овец шерсть утрачивает блеск, укорачивается и загрязняется, продукция молока снижается; учащаются аборт, возрастает смертность молодняка (Хенниг А., 1976). Заболевания носят эндемический характер и возникают в местностях, отличающихся низким содержанием кобальта в почве и растениях. Введение дополнительных количеств этого элемента в корм животных приводит к их выздоровлению (Москалев Ю.И., 1985).

4.3.5. Марганец

Воды Мирового океана содержат 15 млрд. т марганца, а его кларк в земной коре равен 0,1%. Это в 46 раз меньше, чем кларк железа, но в 55 раз больше, чем кларк кобальта. Растениями суши марганец поглощается в 35 раз интенсивнее, чем железо.

Е.Д. Терлецкий, 1986

4.3.5.1. Химия и история открытия марганца

Марганец – химический элемент VII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 25 и атомной массой 54,938; тяжелый серебристо-белый металл. В природе элемент представлен одним стабильным изотопом ^{55}Mn . Известны 11 искусственных радиоактивных изотопа. Наиболее изученными из них являются изотопы: ^{51}Mn , $^{52\text{m}}\text{Mn}$, ^{52}Mn , ^{53}Mn , ^{54}Mn и ^{56}Mn , имеющие период полураспада соответственно 46,2 мин, 21,1 мин, 5,59 сут., $3,7 \cdot 10^6$ лет, 312,5 сут. и 2,58 ч.

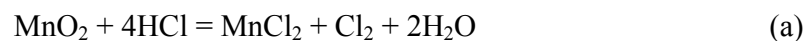
Электронная структура атома марганца: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$; атомный радиус 124, ковалентный – 117, ионный: Mn^{2+} – 91, Mn^{3+} – 70, Mn^{4+} – 52, Mn^{7+} – 46 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,55, по Оллреду 1,60; эффективный заряд ядра : по Слейтеру 3,69, по Клементи 5,23, по Фрезе-Фишеру 7,17 (Эмсли Дж., 1993).

Соединения марганца, в частности его оксид – пиролюзит (MnO_2), были известны и применялись с древних времен в стекольном и гончарном производствах. Древнеримский натуралист Плиний Старший упоминает о черном камне, который использовался для обесцвечивания жидкой стекольной массы; речь шла именно о минерале пиролюзите. По его мнению, этот камень был разновидностью магнитного железняка; хотя пиролюзит не притягивается магнитом. Это, считал Плиний, «ляпис магнес», только он женского пола, именно поэтому магний к нему «равнодушен». Конечно, сегодня спустя 2 тыс. лет, такое объяснение забавно, но оно соответствовало тогдашним знаниям ученых о вещах. В рукописях знаменитого алхимика Альберта Великого (XIII в.) этот минерал называется «магнезия». В средние века различали *magnesium magnesi lapis* – магнитный железняк и *magnesia* или *pseudomagnes* (фальшивый магнит) – пиролюзит. Название пиролюзит (*braunstein*) было дано алхимиком Василием Валентином, который назвал его так потому, что этот минерал (в большинстве случаев черно-серого цвета) давал коричневую гла-

зурь на глиняных изделиях. Стеклоделы же называли пиролюзит, благодаря его свойству обесцвечивать железосодержащие стекла, «стекольным мылом» (Glasseife) и изменили в соответствии с греческим словом μαγνανίσειν (очищать) старое название magnes на manganes или lapis manganensis. В 1540 г. итальянский металлург В. Бирингуччио писал, что пиролюзит бывает коричневого цвета, не плавится и окрашивает стекло и керамику в фиолетовый цвет. Было замечено и еще одно удивительное свойство пиролюзита – устранять мутность желтых и зеленых стекол. Первым, кому удалось получить металлический марганец, был австрийский ученый И. Кайм. В 1770 г. он, нагревая смесь угля с K_2CO_3 , получил кристаллы хрупкого голубовато-белого металла. Это был загрязненный марганец, однако ученый заключил лишь, что полученный им металл не содержит железа, и не довел до конца свое исследование. Дальнейшая судьба марганца связана с именем Т. Бергмана. Он дал следующую характеристику пиролюзита: минерал, называемый черной магнезией, является новой землей. Ее нельзя смешивать ни с обожженной известью, ни с белой магнезией. Однако, в отличие от И. Кайма, Т. Бергман не сумел, хотя и пытался, выделить металл из пиролюзита. Третьим, кто поставил целью выделение нового элемента из этого минерала, был К. Шееле. В 1774 г. он представил в Стокгольмскую академию доклад под названием «Относительно марганца и его свойств», подводивший итог его трехлетних исследований пиролюзита. В этой исключительно богатой по содержанию работе он объявил о существовании двух металлов (бария и марганца), а также дал описание хлора и кислорода. К. Шееле установил, что оксид марганца отличается от всех известных к тому времени земель. В этом же году И. Ган, сильно нагревая полученный образец очищенного пиролюзита с углем, получил впервые марганец. Таким образом, И. Гану фактически принадлежит заслуга в выделении металлического марганца. Он как бы поставил точку в истории открытия этого элемента (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Новый металл называли вначале «магнезия», но т. к. в то время уже была известна белая магнезия – окись магния, металл переименовали в «магнезиум»; это название и было принято Французской комиссией по номенклатуре в 1787 г. Но в 1808 г. Хэмфри Дэви открыл магний и тоже назвал его «магнезиум»; тогда во избежание путаницы марганец по предложению Гитона де Морво стали называть «манганум». В России марганцем долгое время называли пиролюзит, пока в 1807 г. А.И. Шерер не предложил именовать марганцем металл, полученный из пиролюзита, а сам минерал в те годы называли черным марганцем (Гусовский А.А., 1977).

Химически марганец достаточно активен, при нагревании энергично взаимодействует с неметаллами – кислородом, азотом, углеродом, фосфором. При комнатной температуре медленно реагирует с водой. В соляной и разбавленной серной кислотах легко растворяется, образуя соли двухвалентного марганца. В соединениях марганец проявляет валентность от 2 до 7; наиболее устойчивы степени окисления +2, +4 и +7. С увеличением степени окисления возрастают окислительные и кислотные свойства соединений марганца. Соединения двухвалентного марганца – восстановители, четырехвалентного – могут выступать и как окислители (а) и как восстановители (б):



Из соединений шестивалентного марганца наиболее характерны марганцовистая кислота и ее соли – манганаты. Весьма важны соединения семивалентного марганца – марганцевая кислота, марганцовый ангидрид и перманганаты.

4.3.5.2. Распространение марганца в природе

После железа марганец самый распространенный из тяжелых металлов. В небольших количествах он встречается почти всюду; очень распространены также залежи марганцевых руд (Remu R., 1974). Кларк его в земной коре равен 0,09 %, почве – 0,085, морской воде – $4 \cdot 10^{-7}$, растениях – $1 \cdot 10^{-3}$ и животных – $1 \cdot 10^{-5}$ % (Виноградов А.П., 1952). Концентрация его в лунном реголите, доставленном автоматической космической станцией «Луна-16», равна 0,2 % (Лаврухина А.К., Юткина Л.А., 1974).

Двухвалентный марганец – типичный металл, аналогичный Fe^{2+} , он образует многочисленные соединения. В кислой среде окислительный потенциал реакции $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ выше, чем у $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; рН выпадения $\text{Mn}(\text{OH})_2$ также выше, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Поэтому возможности водной миграции Mn^{2+} шире, чем Fe^{2+} : марганец может находиться в растворе в форме Mn^{2+} и мигрировать в таких водах, в которых железо выпало в осадок в виде соединений Fe^{2+} или Fe^{3+} . В кислых и нейтральных водах ландшафтов с влажным климатом марганец энергично мигрирует, в глеевых водах болот его содержание повышается до $n \cdot 10^{-2}$ г/л. В местах выхода таких вод на поверхность, в озерах, на участках более окислительной среды происходит окисление Mn^{2+} и осаждение Mn^{3+} и Mn^{4+} . Так образуются черные коллоидные водные гидроксиды марганца из группы псиломелана – $m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В болотах на карбонатных породах, глубоких водоносных горизонтах в красноцветах, в условиях карбонатного оглеения наблюдается значительная миграция марганца, а на участках повышения окислительного потенциала – и его аккумуляция. Поступая в морскую воду с речным стоком и в результате подводного вулканизма, марганец осаждается в илах (Перельман А.И., 1989).

Марганец в горных породах входит в состав силикатов, карбонатов, фосфатов и образует около 150 собственно марганцевых минералов. В магматических и метаморфических породах высоких ступеней метаморфизма этот элемент присутствует исключительно в виде двухвалентного иона как изоморфная примесь в алюмо-, ферро- и титаносиликатах. В верхних слоях земной коры, в зоне гипергенеза, марганец может находиться в двух-, трех- и четырехвалентном состоянии. Этим определяется сложность его миграции в биосфере, сильная зависимость процесса от окислительно-восстановительных условий (Конова Н.И., Летунова С.В., 1991).

Важнейшие марганецсодержащие минералы: пиролюзит, псиломелан, манганит, вернадит, браунит, гаусманит, родохрозит, олигонит, манганокальцит, родонит и бустамит. Характерными минералами марганца в зоне гипергенеза являются пиролюзит, вады и псиломеланы. Эти минералы дают самые большие скопления марганца, формирование которых тесно связано с биохимическими процессами (Вернадский В.И., 1934).

Основным источником поступления марганца в почвы служат различные горные породы, на дериватах которых формируется почвенный покров. В процессе выветривания и почвообразования происходит перераспределение марганца, однако оно редко приводит к нарушению тождества содержания марганца в материнской породе и почвы. Горные породы содержат неодинаковое количество марганца. Сульфаты, карбонаты, силикаты марганца по сравнению с его окислами и гидроокислами значительно меньше распространены. Среди магматических пород наибольшим содержанием этого элемента характеризуются основные и ультраосновные породы, среди осадочных – глинистые сланцы (табл. 24; Конова Н.И., Летунов С.В., 1991).

Таблица 24. **Содержание марганца в изверженных и осадочных породах, мг/кг**

Изверженные породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Кислые	600	Глинистые сланцы	850
Средние	1200	Глины	500
Основные	2000	Пески и песчаники	400
Ультраосновные	1500	Карбонатные породы	420

Карбонатные и глинистые породы отличаются наибольшим количеством марганца (Ковальский В.В., Андрианова В.В., 1970). Богаты им почвообразующие породы Русской равнины – покровные, валунные, лессовидные суглинки, глины, лессы, особенно базальты (Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.Н., 1959). Несколько ниже обеспеченность марганцем почвообразующих пород Краснодарского края. По данным Е.В. Тонконоженко (1973), содержание в них этого элемента в большинстве случаев находится в пределах 100-700 мг/кг, что близко к кларку марганца.

В глобальном масштабе содержание валового марганца в почвах изменяется от 10 до 10000 мг/кг, при этом максимум на кривой его распределения приходится на интервал 200-800 мг/кг. В поверхностном слое различных почв Австрии содержание марганца колеблется в пределах 190-600 мг/кг, Англии – 70-8423, Канады – 80-850, Румынии – 194-1870, США – 20-3000, Болгарии – 45-3907, Польши – 15-2200, Индии – 92-2615, Испании – 10-3150, Германии – 25-1800, Австрии – 850-4250 мг/кг (Конова Н.И., Летунова С.В., 1991; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). В почвах бывшего СССР валовое содержание этого элемента изменяется от 10 до 6400 мг/кг. По данным П.И. Анспока (1990), подзолистые почвы содержат марганца 250-1500 мг/кг, черноземы – 600-930, каштановые – 1000-3000, сероземы – 410-610, красноземы – 500-1000 мг/кг. В пахотном горизонте большинства почв Северного Кавказа марганца содержится от 520 до 1160 мг/кг (Рубилин Е.В., 1968). В почвах Краснодарского края его содержание изменяется в пределах 300-2500 мг/кг (Сергеева Н.Г., 1973). По содержанию валового марганца почвы рисовых полей существенно не отличаются от их богарных аналогов. Картограмма содержания валового марганца в почвах Краснодарского края приведена на рисунке 82 (Тонконоженко Е.В., 1973).

В группу с содержанием марганца менее 650 мг/кг отнесены черноземы долинные, слабогумусные, малогумусные карбонатные, каштановые почвы Тамани, луговые и аллювиально-луговые суглинистые почвы. В

группу с количеством валового марганца 650–900 мг/кг выделены черноземы среднегумусные, солонцы луговые, лугово-черноземные глинистые, перегнойно-карбонатные, черноземы малогумусные слабо выщелоченные, выщелоченные и слитые. В группу с содержанием этого элемента 900–1250 мг/кг отнесены горно-лесные и лесостепные серые почвы. Наиболее обеспечены марганцем горно-лесные бурые почвы – 900–1500 (2500) мг/кг (Тонконоженко Е.В., 1973).



Рис. 82. Картограмма содержания валового марганца в почвах Краснодарского края, мг/кг

Марганец присутствует в почвах в виде оксидов и гидроксидов, которые часто образуют пленки на отдельных частицах, конкреции, включения и натски. В рассеянном виде он может входить в состав оливинов, пироксенов, эпидота и других первичных минералов, а также находится в структуре органо-минеральных и органических соединений. В почвенном растворе марганец образует ряд простых и комплексных ионов, а также несколько оксидов различного состава (рис. 83; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Оксиды марганца являются наиболее аморфными соединениями, однако в почвах идентифицированы и кристаллические разновидности – литиофорит, бёрнессит, пиролюзит, манганит, гаусманит, голландит и тодокорит (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Цикл марганца в почвах состоит из трех стадий: а) восстановления двухвалентного марганца ионами железа, хромом, серой и легкоокисляемым органическим веществом; б) абсорбции двухвалентного марганца формами MnO_2 и Mn^{3+} ; в) окисления двухвалентного марганца до трех- или четырехвалентного состояния свободными гидроксильными радикалами и атмосферным кислородом.

С.А. Барбер (1988), рассматривая формы марганца в почве, различает: 1) минеральную фракцию; 2) растворимый марганец; 3) обменный и

4) фракцию органических комплексов. Согласно А.Е. Возбуцкой (1968), соединения этого элемента в почвах входят в следующие группы: а) воднорастворимые соли – MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, MnHPO_4 ; б) поглощенный марганец – Mn^{2+} ; в) нерастворимые в воде: окислы и гидраты окисей марганца (закись-окись Mn_3O_4 ; окись Mn_2O_3 ; двуокись MnO_2) и соли марганца – MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$; г) органические соединения марганца; д) марганец в кристаллической решетке минералов.

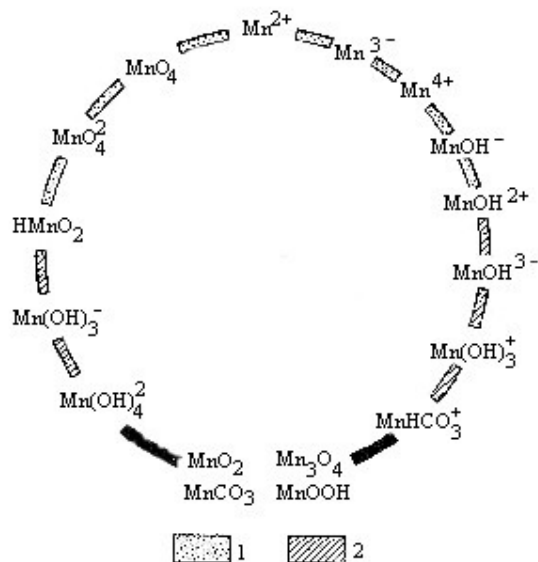


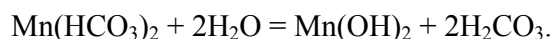
Рис. 83. Формы нахождения и трансформация соединений марганца в почвах
 1 – окислительно-восстановительные реакции;
 2 – реакции гидратации и окисления-восстановления

Исследователи, изучающие формы марганца, особое значение придают тем из них, из которых микроэлемент может усваиваться растениями. Так, А.П. Виноградов (1957) различает в почве усвояемые и неусвояемые формы марганца. В первую группу входят легкорастворимые в почвенном растворе соединения двухвалентного марганца; во вторую – нерастворяющиеся окислы трех- и четырехвалентного марганца.

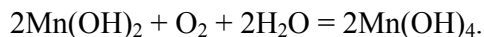
Д. Хофф и Х. Медерский (1962) выделяют 4 категории соединений марганца в почве: 1) соединения, содержащие двухвалентный марганец, который может быть как в виде свободных ионов, так и в обменной или необменной форме; 2) весьма активные окислы трехвалентного марганца – $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3) менее активные окислы, содержащие как двухвалентный, так и трехвалентный марганец – Mn_3O_4 ; 4) относительно инертные окислы четырехвалентного марганца – MnO_2 .

В почве марганец находится в различной степени окисления. Встречаются соединения с 2, 3, 4, 6 и 7, редко с 1 и 5-валентным марганцем. Из всех этих валентных состояний наиболее типичны и устойчивы в почве две формы марганца – двухвалентный и четырехвалентный. Двухвалентный марганец в виде бикарбоната, сульфата, хлорида, нитрата растворим

в воде и подвижен в кислой среде до pH=6. С ростом pH до 8 возможно уже образование гидрата:



Гидратная форма марганца достаточно легко окисляется в щелочной среде кислородом воздуха до четырехвалентного с образованием $\text{Mn}(\text{OH})_4$ по конечной реакции:



Этот гидрат можно выразить в виде водной двуокиси состава $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а последняя, кристаллизуясь, образует MnO_2 , нерастворимую в воде и почвенных растворах. Скорость окисления Mn^{2+} в Mn^{4+} зависит от pH среды и окислительно-восстановительных условий. В восстановительной среде с небольшими значениями pH марганец обычно бывает представлен двухвалентной, наиболее подвижной формой. Смена восстановительных условий на окислительные вызывает последовательный переход микроэлемента в более окислительное и менее подвижное состояние: $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Косвенное участие в окислительно-восстановительных процессах, связанных с изменением валентности и подвижности марганца, принимают и микроорганизмы. В основе окисления и накопления марганца микроорганизмами можно проследить разные механизмы. Мобилизация марганца из устойчивых природных соединений – минералов почвообразующих пород – происходит за счет разрушения последних с включением следующих механизмов: растворение сильными минеральными кислотами, образующимися при нитрификации, при окислении серы тионовыми бактериями; воздействие органических кислот – продуктов брожения и неполного окисления углеводов грибами; взаимодействие с внеклеточными аминокислотами, которые выделяются в среду многими почвенными микроорганизмами. С минералами взаимодействуют и продукты разложения микроорганизмами растительных остатков – полифенолы, таннины, полиурониды, флавоноиды, а также продукты микробного биосинтеза, в частности, полисахариды. При микробиологическом окислении двухвалентный растворимый марганец переходит в нерастворимую четырехвалентную форму. Согласно И.П. Бабьевой и Г.М. Зеновой (1989), марганец окисляют многие неспецифические микроорганизмы из разных таксономических групп бактерий и грибов. Этот процесс, как правило, осуществляется одновременно двумя организмами. Наиболее известна ассоциация грибов с *Metallogenium*. Грибными симбионтами выступают представители многих несовершенных грибов – *Coniothyrium*, *Fusarium*, *Alternaria*, *Serphalosporium*. В основе взаимоотношений симбионтов в этой ассоциации лежит способность *Metallogenium* разлагать перекись водорода, защищая тем самым грибы, не образующие каталазы, от токсического действия перекиси. Осаждение марганца в этом случае – побочный процесс, сопряженный с удалением перекиси водорода.

Среди гетеротрофных марганцеоксилирующих микроорганизмов известны те же виды, которые участвуют в окислении железа. Это почвенные артробактерии, олиготрофные *Nurphomicrobium* и *Pedomicrobium*, стебель-

ковые бактерии рода *Seliberia* и микоплазмы *Gallionella*. Многие почвенные грибы, бактерии и актиномицеты способны не только окислять неорганические соли марганца, но также могут освобождать и окислять марганец из металлорганических соединений. По их данным, бактерии проводят окисление марганца в условиях нейтральной среды, грибы окисляют марганец в зоне слабокислых значений pH. Как свидетельствуют авторы, окисление марганца активно протекает в ризосфере риса. В результате активности ризосферных микроорганизмов на корнях риса образуются ризоконкреции, содержащие марганец и значительное количество Metallogenium. В почвах рисовых полей облигатные и факультативно анаэробные бактерии родов *Bacillus*, *Clostridium*, *Desulfotomaculum* участвуют в мобилизации марганца путем его восстановления и иммобилизации в результате поглощения его растворимых форм. Восстановление марганца – неспецифическая реакция, которую могут проводить многие бактерии-полиредуктанты (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

Влияние почвенных микроорганизмов на превращения марганца достаточно хорошо установлено и доказано, что позволило Ж. Пошону и Г. де-Баржаку (1960) предложить цикл этого элемента на основе процессов биологического окисления и восстановления (рис. 84).



Рис. 84. Цикл марганца

Среди множества форм марганца лишь две – водорастворимая и обменная – легко доступны для растений. Относительно доступны фосфат и карбонат марганца, а также гидраты окислов и окислы этого элемента, поскольку они представляют собой ближайший резерв для пополнения водорастворимой и обменной фракций. Марганец, связанный с органическим веществом, потенциально доступен для растений: при разложении органических соединений он может переходить в усвояемую форму. Марганец, входящий в кристаллическую решетку минералов, растения извлекать не могут.

Содержание в почве мобильных фракций микроэлемента весьма непостоянно, отчего их количественный учет представляет определенные трудности. В Российской Федерации в агрохимических исследованиях наибольшее распространение получил метод определения подвижного марганца, т. е. марганца, переходящего в 0,1 н. раствор H₂SO₄ или в ацетатно-аммонийную вытяжку при pH 4,8. В отдельных случаях для более подробного ознакомления с формами соединений микроэлемента практикуют определение водорастворимой, обменной и активной (сумма обменной и растворяющейся) его частей. П.В. Маданов (1953) для этой же цели

предлагает использовать 10 %-ный раствор HCl, который позволяет разделить марганец почвы на две части – «активную», переходящую в раствор, и «инертную», остающуюся в субстрате. По его мнению, в активную часть переходят все наиболее мобильные соединения микроэлемента, вплоть до высокоокисленных, типа псиломеланов и пирролюзита, тогда как в инертную попадает марганец силикатов.

По расчетам А.П. Виноградова (1952), на долю водорастворимой фракции приходится от 1 до 10 % общего содержания микроэлемента в почве. Однако, как показали более поздние исследования В.А. Ковды, И.В. Якушевской и А.Н. Тюрюканова (1959), в среднем в почвах на долю подвижного марганца приходится не менее 40-50 % его валового содержания. Согласно И.В. Якушевской (1973), содержание подвижных форм марганца (водорастворимой, обменной и частично связанной с органическим веществом) варьирует в почвах бывшего СССР от 1 до 1000 мг/кг. Наименьшее его количество обнаружено в карбонатных и перегнойно-карбонатных почвах со щелочной реакцией. Подвижного марганца меньше в черноземах и их засоленных разновидностях и, наоборот, больше в почвах болотного типа. В последних практически весь марганец может находиться в подвижной форме. По данным Я.В. Пейве (1961), дерново-подзолистые почвы содержат подвижного марганца 50-150 мг/кг, черноземы – 1-75, сероземы – 1,5-125, каштановые и бурые почвы – 1,5-75 мг/кг. В почвах Краснодарского края подвижного марганца содержится в пределах 12,3-245,7 мг/кг, причем, это количество в значительной степени изменяется в зависимости от окислительно-восстановительных реакций, происходящих в почве, от ее кислотности или щелочности. При усилении восстановительных процессов в почве происходит восстановление трех- и четырехвалентного марганца с образованием наиболее растворимых соединений двухвалентного марганца. При усилении же окислительных процессов, наоборот, содержание подвижных форм его уменьшается в связи с образованием более окисленных труднорастворимых соединений. Подкисление почвы способствует увеличению содержания в ней подвижного марганца, а подщелачивание стимулирует образование гидрата марганца, трудноусвояемого растениями (Войнар А.И., 1962). Подвижность марганца в пахотном слое определяется буферностью почв по отношению к кислотам. При высокой буферности подвижность этого элемента уменьшается, при низкой – возрастает. Подвижность марганца значительно возрастает при внесении в почву физиологически кислых минеральных удобрений. Известкование кислых почв уменьшает подвижность этого элемента в результате снижения ее кислотности. В анаэробных условиях микроорганизмы способны восстанавливать марганец, используя для своего существования кислород из двуокиси марганца.

Специфические условия, имеющиеся в рисовом поле, в значительной степени влияют на подвижность марганца и его доступность растениям. Снижение окислительно-восстановительного потенциала почвы с 600-650 мВ до 200-250 мВ, имеющее место в условиях полного затопления, сопровождается мобилизацией подвижных форм этого элемента (Костенков Н.М., 1987), тем не менее, резкого возрастания содержания подвижного

марганца в почве под рисом не происходит, а в отдельных случаях количество его даже в какой-то степени уменьшается (Кириенко Т.Н., 1985; Обухов А.И., Обухова В.А., 1976). Последнее объясняется значительным выщелачиванием двухвалентного марганца из почвы, а также поглощением его рисом (Багдасаров А.Г., Местер И.М., 1988).

На рисунке 85 представлена картограмма содержания подвижного марганца в почвах Краснодарского края (Тонконоженко Е.В., 1973). Наименее обеспечены подвижным марганцем луговые и аллювиально-луговые суглинистые почвы, черноземы малогумусные карбонатные, долинные, перегнойно-карбонатные типичные. Они его содержат менее 40 мг/кг. Каштановые почвы, черноземы слабогумусные, черноземы малогумусные слабовыщелоченные и выщелоченные, лугово-черноземные почвы, солонцы луговые, черноземы среднегумусные, черноземы слитые и перегнойно-карбонатные выщелоченные почвы содержат 40–80 мг/кг подвижного марганца, горно-лесные и лесостепные серые почвы – 80-130 мг/кг. Наибольшим содержанием подвижного марганца (130–180 мг/кг и более) отличаются горно-лесные бурые почвы.



Рис. 85. Картограмма содержания подвижного марганца в почвах Краснодарского края, мг/кг

В природных водах содержание марганца колеблется от тысячных до десятых долей миллиграмма на 1 л, в водах рек и лиманов Краснодарского края – в пределах 2-102 мкг/л. Концентрация марганца в р. Кубань, главной водной артерии Краснодарского края, составляет 3,7 мкг/л (Тонконоженко Е.В., 1973).

4.3.5.3. Значение марганца в жизни растений

Впервые в 1804 г. швейцарским физиологом Н.Т. Соссюром (Sausure N.T., 1804) было указано на содержание марганца в растениях, а в 1871 г. этот элемент экспериментальным путем обнаружен Э. Вольфом в растениях водяного ореха. В 1872 г. А. Леклерк опубликовал первые систематизированные данные количественного содержания марганца в сухой массе 20 видов растений, в т. ч. и риса, относящихся к различным семействам. По его данным, в зерне риса содержалось около 10 мг/кг этого элемента. По данным М.В. Катылымова (1965), количество марганца в растениях колеблется от тысячных до сотых долей процента. Информация по разным странам показывает, что средние уровни содержания марганца в листостебельной массе злаковых и бобовых растений изменяется от 17 до 334 мг/кг сухого вещества, в зерне – от 2,3 до 94 мг/кг (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Для республик Бывшего СССР данные показатели оцениваются соответственно в 44-70 и 17-36 мг/кг сухой массы (Ильин В.Б., Степанова М.Д., 1980). В растениях, выращенных в условиях Краснодарского края, этого элемента содержится 8-116 мг/кг сухого вещества. Количество марганца в растениях зависит от их биологических особенностей и условий выращивания. Чем лучше обеспечена почва подвижными формами марганца, тем больше его накапливают произрастающие на ней растения. Высоким содержанием марганца характеризуются растения с большим количеством таннидов, интенсивно поглощающих этот элемент для внутриклеточного обмена и регулирования окислительно-восстановительных процессов (Леванидов Л.Я., Давыдов С.Т., 1961). Много марганца содержат алкалоидоносы, где также имеет место биосинтез таннидов, образующих солеобразные соединения с алкалоидами. По данным Н.И. Коновой и С.В. Летуновой (1991), изменение содержания этого элемента в пределах вида и рода соответствует изменению таннидов. Манганофилы характеризуются более высокими концентрациями марганца по сравнению с другими растениями, произрастающими в тех же условиях. Большое число манганофилов встречается среди гигрофитов и гидрофитов (Леванидов Л.Я., Просвирина Л.В., 1978). Последние, находясь в специфических условиях обитания, компенсируют недостаток солнечной энергии, накапливая значительное количество сильных окислителей, содержащих марганец (Коновая Н.И., Летунова С.В., 1991).

Больше всего марганца накапливается в листьях, меньше – в зерне и совсем мало – в корнях. В листьях верхнего яруса его больше, чем среднего и особенно нижнего (Тома С.И., 1973). Установлено, что $\frac{1}{3}$ часть марганца, содержащегося в листьях, сосредоточена в хлоропластах (Захарова Н.И., Немцева Ж.И., Кутюрин В.М., 1967). Имеются данные и по распределению марганца в семенах: в зародыше его больше, чем в эндосперме или семядолях. В зерне риса содержится марганца 8,0-112,0 мг/кг, корнях – 120-4170, листостебельной массе – 107,4-772,0 мг/кг сухой массы. Вынос этого элемента урожаем риса составляет 1200-1500 г/га (Багдасаров А.Г., 1991; Давлетияров М.А., 1988; Корсунова М.И., Джейнал А., 1989; Тищенко И.В., 1975; Тонконоженко Е.В., 1973). Дефицит, оптимум

и избыток марганца в растениях составляет соответственно 15-20, 21-300 и 301-500 мг/кг сухого вещества.

В 1897 г. французским биохимиком Г.Э. Бертраном было установлено участие марганца в окислительно-восстановительных процессах. В дальнейшем им же было выявлено положительное действие этого элемента на рост растений. Примерно в это же время наши соотечественники Ф.В. Чириков (1912) и К.К. Гедройц (1913) независимо друг от друга отметили высокую отзывчивость растений на марганцевые удобрения. Несколько позднее вегетационные и полевые опыты с марганцем в нашей стране проводились П.Е. Гальцевым (1915). Новый импульс к исследованиям использования марганца в сельском хозяйстве дали опыты И.В. Мичурина (1925). Им были получены совершенно поразительные результаты по влиянию данного микроэлемента на ускорение развития гибридных семян миндаля.

Марганец поступает в растения в форме катиона и аниона манганатов. Его передвижение по проводящим путям является активным процессом, т. к. по ксилемным элементам передвигается меньше марганца, нежели флоэмным (Власюк П.А., Климовицкая З.М., 1969).

Физиологическая роль марганца определяется в значительной степени его участием в деятельности ферментов. Благодаря способности менять свою валентность, он участвует во многих окислительно-восстановительных реакциях (Успенский Е.Е., 1915). Марганец способен регулировать направленность окислительно-восстановительных процессов в растениях в зависимости от условий питания: при аммиачном питании он действует как окислитель, при нитратном – как восстановитель (Власюк П.А., 1962). Как свидетельствует М.Г. Абугалыбов (1961), марганец повышает активность окислительных ферментов – аскорбиноксидазы, пероксидазы, полифенолоксидазы, играет важную роль в активировании реакций цикла Кребса, участвует в реакциях дегидрогенизации и декарбоксилирования. Фосфорилирование сахаров и их последующее расщепление до пировиноградной кислоты также не обходится без его участия. Велико значение марганца и для деятельности фермента малатдегидрогеназы, осуществляющего окисление яблочной кислоты до щавелевоуксусной, катализирующей выделение двуокиси углерода из щавелевоуксусной кислоты с образованием пировиноградной. Марганец является также активатором декарбоксилазы щавелевоянтарной кислоты с образованием альфа-кетоглутаровой. Значительна потребность в нем дегидрогеназы изолимонной кислоты, участвующей в превращении изолимонной кислоты в щавелевоянтарную (Чернавина И.А., 1970). К ферментам, зависящим в своем действии от марганца, относится декарбоксилаза пировиноградной кислоты, катализирующая реакцию образования ацетальдегида при анаэробном дыхании. Марганец принимает участие в реакциях конденсации, в частности, превращении щавелевоуксусной кислоты в лимонную, изолимонной в щавелевоянтарную и альфа-кетоглутаровой – в янтарную. Нуждаются в марганце и ферменты гликолитической фазы дыхания (Кретович В.Л., 1986). Марганец непосредственно входит в состав ферментов аргиназы, фосфотрансферазы и гидроксилламинредуктазы (Школьник М.Я., 1958). Он является регулятором актив-

ности железа и способствует переходу закисного железа в окисное и обратно (Копсанова О.Н., Дмитриева А.Г., 1989). Способствуя реоксидации активного двухвалентного железа в трехвалентное, марганец тем самым предохраняет клетку от отравления.

Марганец участвует в биосинтезе хлорофилла и повышает интенсивность фотосинтеза. В отсутствие марганца хлорофилл быстро разрушается на свету. Он входит в состав кислородвыделяющего комплекса фотосинтеза, ответственного за разложение воды и выделение кислорода (Чернавская Н.М., Васильева Л.Ю., 1989). Ионы марганца принимают активное участие в окислении продуктов карбоновых кислот и, как следствие, в процессе дыхания растений. Марганец усиливает гидролитические процессы, в результате чего возрастает количество аминокислот, способствует оттоку ассимилятов из листьев к корням, стеблям и репродуктивным органам. Наличие марганца является необходимым условием для образования аскорбиновой кислоты (Ратнер Е.И., 1965).

Марганец играет важную роль в регулировании генетической функции растений. При его недостатке у растений изменяется гетерогенность хроматина, снижается содержание гистоновых и негистоновых белков, общего белка, а также содержание РНК и ДНК в конденсированном и диффузном хроматине. Марганец вызывает увеличение содержания полианионных макромолекул в диффузном хроматине; такой хроматин более активен в матричном синтезе РНК. Отсутствие марганца в питательной среде вызывает нарушение связи ДНК–гистон. При этом открываются локусы, вследствие чего гистоны теряют способность контролировать свои участки генетического аппарата, что приводит к искажению информации при биосинтезе белка. При недостатке марганца теряется контроль над процессом дифференциации в связи с депрессией участков ДНК. Как свидетельствует М.Я. Школьник (1974), в хроматине, выделенном из растений, РНК-полимеразная активность, изучаемая в системе *in vitro* при включении УТФ-Н³ в кислоторастворимый материал, зависит от наличия четырех нуклеозидтрифосфатов, а также двухвалентных ионов магния и марганца. Марганец выполняет ключевую функцию в биосинтезе и поддержании структуры ДНК в ядре (Симоненко Л.М., 1984). П.А. Власюк (1970) установил причастность марганца и к биосинтезу РНК. Он активизирует влияние индолилуксусной кислоты на ростовые процессы за счет ослабления ингибирующего действия на них яблочной и янтарной кислот. Кроме того, марганцу отведена роль фактора, вызывающего разрушение ингибиторов ауксиноксидазы и поддерживающего таким образом определенный уровень этого фермента (Ильин В.Б., 1985).

Марганец, усиливая синтез аминокислот, полипептидов, белков, аскорбиновой кислоты, оказывает существенное влияние на азотный обмен растения (Климовицкий З.М., Ковальчук М.И., Лобанова З.И., 1976). Этот элемент принимает участие в процессе восстановления нитратов до аммиака. Данный процесс состоит из нескольких этапов, катализируемых рядом ферментов, из которых два – гидроксилламинредуктаза и нитратредуктаза – зависимы от марганца. В связи с этим растения, испытывающие недостаток марганца, не могут использовать нитраты в качестве источника азота (Дмитриева Г.А., Беликов П.С., 1985).

Марганец принимает участие в процессах как фотосинтетического фосфорилирования в хлоропластах, так и в окислительном фосфорилировании в митохондриях, являющихся одним из источников энергии для различных биосинтезов (Власюк П.А., Жидков В.А., Ивченко В.И., 1983). Определенное влияние марганец оказывает на поглощение и включение в обмен веществ элементов минерального питания. В частности, он ускоряет поступление азота в растения и превращение его в органические азотистые соединения (Самедова А.Д., 1966). Марганец оказывает существенное влияние на поглощение растениями фосфора и калия. В то же время он снижает поступление цинка, кальция, лития и натрия (Клиновицкая З.М., Охрименко М.Ф., Визирь К.Л., 1963).

Взаимодействуя с рибофлавином, марганец активизирует процессы синтеза аскорбиновой кислоты и других витаминов. Он усиливает образование сахаров у сахарной свеклы, белков у пшеницы, крахмала и протеина у кукурузы, декстрина у картофеля; повышает содержание витамина С и сахаристость у томатов и клубники, количество горьких веществ в шишках хмеля; уменьшает содержание зерна и увеличивает образование альбуминов и глобулинов, улучшая этим кормовые качества и питательные свойства зерна и силоса кукурузы (Власюк П.А., 1989).

Уровень содержания марганца, при котором осуществляется нормальное функционирование растительного организма, определяют пороговые концентрации, установленные для многих дикорастущих и культурных видов (Ковальский В.В., 1974). Значение пороговых концентраций может сильно варьировать в зависимости от индивидуальных особенностей отдельных видов растений и условий их произрастания (табл. 25; Конова Н.И., Летунова С.В., 1991).

Таблица 25. Пороговые концентрации марганца в растениях, мг/кг сухой массы

Растения	Пределы нижнего порога при явлениях недостаточности	Пределы нормально-го содержания	Пределы верхнего порога при явлениях токсикоза
Пшеница, кукуруза, овес	4–25	16–190	1000–2500
Горох, фасоль, люцерна, клевер	32–68	207–1340	1000–3000
Картофель, табак, томат	5–7	40–398	400–1100
Пастбищные растения	45	20–500	1000
Капуста	15	50–600	760–2035
Сахарная свекла	25	60–900	1250–3020

По мнению И. Сомера и И. Шайва (1942), нормальное развитие травянистых растений возможно при соотношении в них Mn : Fe в пределах 0,4-0,7. Для культурных растений эти пределы несколько выше и изменяются от 0,5 до 2,0. По данным В. Бергмана и П. Нойберта (1976), марганцевый токсикоз у культурных растений наблюдался при соотношении

Mn : Fe в листьях свыше 30, при повышении этого соотношения до 100 наступала гибель растения.

При недостатке марганца листья растений светлеют, снижается интенсивность фотосинтеза, синтеза сахаров и аскорбиновой кислоты. При этом в организме растений возникают специфические заболевания, свойственные целому ряду культур, – серая крапчатость злаковых, крапчатая желтуха сахарной свеклы, болотная пятнистость гороха, различные хлорозы, некрозы.

Избыточные концентрации микроэлемента вызывают нарушения роста и развития растений: у них наблюдается хлороз листьев, преждевременное старение вегетативных органов и снижение продуктивности. Отмечены и специфические заболевания у растений – некротические темные пятна на листьях, сморщивание листовых пластинок, неравномерное распределение хлорофилла, потемнение корней. При избытке марганца в питательной среде резко тормозится поступление в организм железа. Это торможение рассматривают как результат конкуренции между двумя указанными элементами за место в простетических группах ферментов. Обладая более высоким окислительно-восстановительным потенциалом, чем железо, марганец способствует окислению закисного железа в окисное, регулируя соотношение $Fe^{2+} : Fe^{3+}$, т. е. избыток марганца у растений проявляется подобно недостатку железа. Относительно толерантными к марганцу культурами является овес, рожь, сахарная свекла, сельдерей и бобы (Алексеев Ю.В., 1987). У риса марганцевая недостаточность проявляется в виде хлороза листьев и значительного замедления роста растений. Марганцевый токсикоз выражается в побурении листьев, приобретении цветками и колосками уродливой формы и нарушении нормального развития корневой системы. Отрицательное действие микроэлемента на эту культуру начинает проявляться при содержании в почве подвижного марганца больше 150 мг/кг (Шеуджен А.Х., 2005).

4.3.5.4. Марганец в организме человека и животных

Марганец является постоянной составной частью животных организмов и человека. Он является одним из десяти металлов жизни, необходимых для нормального протекания процессов в живых организмах. В теле взрослого человека марганца содержится $1,6 \cdot 10^{-5}$ %. В организме марганец образует металлокомплексы с белками, нуклеиновыми кислотами, АТФ, АДФ, отдельными аминокислотами. К марганецсодержащим металлоферментам относятся аргиназа, холинэстераза, фосфоглюкомутаза и пируваткарбоксилаза. Марганец может входить и в состав неорганических соединений организма. Это, например, малорастворимый марганецмагнийпирофосфат $MnMgP_2O_7$. Кристаллы этой соли локализуются на внутренней поверхности мембраны везикул. В животном организме марганец играет важную роль. Усиливает окислительные процессы, потребление кислорода, синтез гликогена, повышает выделение с мочой общего азота и мочевины, уменьшает выделение хлоридов. Он необходим для кроветворения, принимает участие в тканевом дыхании, оказывает влияние на обмен углеводов, усиливает эффективность действия витаминов С и В₁ (Венедиктов А.М., Дуборезова Т.А., Симонов Г.А. и др., 1992). С наличием марганца в организме жи-

вотных и активностью марганецсодержащего фермента глюкозилтрансферазы тесно связан метаболизм глюкозаминогликанов. При дефиците марганца уменьшается уровень содержания глюкозаминогликанов в хрящевой ткани, а также понижается активность ряда ферментов углеводного обмена. Участвует марганец и в обмене липидов. Скармливание свиньям кормов, дефицитных по марганцу, приводит к жировой инфильтрации печени и повышенному отложению жира в туше. Недостаток марганца в тканях приводит к образованию и накоплению в организме перекисных соединений. Обнаружено, что при дефиците марганца подавляется биосинтез холестерина, что ограничивает синтез половых гормонов и, следовательно, улучшает воспроизводительные функции животных. Марганец участвует в процессах оксификации; положительно влияет на развитие костной ткани и половых функций. Марганцевый дефицит у животных приводит к заболеваниям костного скелета – перозису и элементарной хондродистрофии. Нижняя пороговая концентрация содержания марганца в сухом веществе корма составляет 20 мг/кг, верхняя – 60-100 мг/кг. У животных могут отмечаться снижение интенсивности роста, ненормальное развитие скелета, нарушение функции воспроизводства, врожденная атаксия и отклонения в количестве органелл в клетке (Кальницкий Б.Д., 1985). При поступлении в организм больших количеств марганца наблюдали изменение щитовидной железы у крыс, угнетение роста у цыплят и телят и снижение уровня гемоглобина у ягнят и крупного рогатого скота. Хроническое отравление возникает у горняков, добывающих марганцевую руду. Марганец поступает в легкие в виде пыли окиси марганца, а также через желудочно-кишечный тракт и вызывает тяжелое психическое расстройство. Оно сопровождается стабильным неврологическим нарушением, сходным с болезнью Паркинсона. Однако для нормальной жизнедеятельности организма человек ежедневно с пищей должен получить 2-3 мг марганца. Это подтверждают исследования пищевых рационов взрослого населения в Европе, Индии и США (Конова Н.И., Летунова С.В., 1991).

4.3.6. Медь

*Огромный был этот истукан... Голова
была из чистого золота, грудь его и руки
его – из серебра, чрево его и бедра его –
медные; голени его железные...*

Книга пророка Даниила, 2; 31-33.

*Прежде служили орудием руки
могучие, когти,
Зубы, камня, обломки ветвей
от деревьев и пламя.
После того была найдена медь...*

Лукреций Кар. «О природе вещей»

4.3.6.1. Химия и история открытия меди

Медь – химический элемент I группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 29 и атомной массой 63,546; мягкий, ковкий металл красного цвета. В природе встречаются два стабильных изотопа меди:

^{63}Cu и ^{65}Cu , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 69,1 и 30,9 %. Искусственно получены радиоактивные изотопы: ^{64}Cu и ^{67}Cu с периодом полураспада соответственно 12,7 ч и 61,9 ч.

Электронная структура атома меди: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$; атомный радиус 127,8, ковалентный – 117, ионный: Cu^+ – 96, Cu^{2+} – 72 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,90; по Оллреду 1,75; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,20, по Клементи 5,84, по Фрезе-Фишеру 8,07 (Эмсли Дж., 1993).

Семь металлов принято называть доисторическими. Золото, серебро, медь, железо, олово, свинец и ртуть были известны людям с древнейших времен. Роль меди в становлении человечества и его материальной культуры особенна. Каменный век сменился медным, медный – бронзовым. Не везде этот процесс происходил одновременно. Коренное население Америки переходило от каменного века к медному в XVI в. н. э., всего 400 лет назад! А в Древнем Египте медный век наступил в IV тысячелетии до н. э. Знаменитый древнеримский поэт и философ Тит Лукреций Кар в поэме «О природе вещей» утверждал:

Но применение меди скорей, чем железа узнали:
Легче ее обработка, а также количество больше.
Медью и почву земли бороздили, и медью волнение
Войн поднимали, и медь наносила глубокие раны;
Ею скот и поля отнимали: легко человекам
Вооруженным в бою безоружное все уступало.

Можно добавить, что 2 млн. 300 тыс. каменных глыб, из которых примерно 5 тыс. лет назад была сложена 147-метровая пирамида Хеопса, добыта и обтесана медными топорами. Археологические раскопки позволили установить историю возникновения древнейшей металлургии вообще и в эпоху меди в частности. Первыми медными орудиями и оружием человек пользовался 10 тыс. лет назад. К такому выводу авторы пришли после ознакомления с результатами многочисленных археологических раскопок. Так, в 50-х гг. XX столетия английский археолог Джеймс Меллаарт в долине р. Конья на юго-западе Малой Азии в слоях земли, относящихся к неолиту, обнаружил обломки медных орудий и украшений. В это трудно поверить. Предполагали, что люди, обитавшие там 9-8 тыс. лет тому назад, даже не умели лепить из глины горшки. Через несколько лет при этих же раскопках были найдены медные шила, кольца и другие медные изделия. Археологов ждал еще один сюрприз: из земли извлекали не просто медные изделия, а кусочки медного шлака. Это была сенсация! Значит, еще тогда люди знали секрет выплавки металла из руд, а не просто употребляли самородную медь.

Медный век длился около тысячи лет – вдвое меньше, чем бронзовый. Но за это время древние металлурги совершили подлинный переворот в жизни людей: вместо неудобного каменного топора человек сделал себе медный, а позднее – твердый и негнувшийся бронзовый. Медные и бронзовые мотыги и лопаты позволили людям вести большие земельные работы при строительстве оросительных каналов в засушливых районах Ближнего Востока, соорудить величественные гробницы египетских фараонов, великолепные дворцы и храмы Древней Индии. Первые великие цивили-

зации древности, выросшие в долинах крупных рек Тигра, Ефрата, Нила и Инда, своим расцветом обязаны именно меди и бронзе.

В выплавке и обработке меди древние египтяне достигли высокого мастерства. В гробнице Тутанхамона были обнаружены медные трубы, части которых спаяны серебром. Медь, по-видимому, умели и паять. Как говорят, ничто не ново под Луной, даже... энергетический кризис. Как полагает Е.Д. Терлецкий (1986), именно энергетический кризис явился причиной того, что египтяне забросили производство меди: слишком много пальм и белой акации шло на дрова для ее выплавки. Эти деревья почти полностью были вырублены в дельте Нила. Вслед за египтянами медь и бронзу стали применять древние греки и римляне. Как пишет В.Е. Лунев (1965), «на всем протяжении истории Древней Греции медь и бронза играли огромную роль в трудовых процессах, в быту и в торговле». В «Илиаде», например, можно прочесть следующее:

Детям Атрея, царям Агамемнону и Монелаю
Чистого тысячу мер подарил он вина дорогого,
А остальное вино пышнокудрые дети ахейцев
Все покупали, платя кто железом, кто яркою медью.

О роли медных и бронзовых изделий в быту древних греков можно судить по тому обстоятельству, что только в Олимпии при раскопках было найдено 14150 изделий из бронзы: панцири, щиты, части колесниц и конской упряжи, а также различные сосуды.

Дожившие до наших дней легенды рассказывают, что когда под стенами греческого города Сиракузы появился флот римлян, Архимед с помощью каких-то лучей превратил суда противника в пылающие факелы. Продолжительное время бытовало мнение, что Архимед использовал множество зеркал, «зайчики» от которых по его команде сфокусировали на кораблях врага. Греческий физик Саккос в 1973 г. предположил, что этими зеркалами были медные боевые щиты сиракузцев. Чтобы проверить гипотезу, было отлито несколько десятков металлических щитов из хорошо отполированной меди. Каждый из них имел 1,5 м высоты и около 1 м ширины (именно таких размеров были щиты древних защитников Сиракуз). В солнечный день 1973 г. на морском берегу неподалеку от Афин выстроилась шеренга людей с медными щитами. В море вывели деревянный макет римского судна. По сигналу, данному Саккосом, 70 человек направили отраженные медными щитами солнечные лучи на корабль. И когда все 70 «зайчиков» соединились воедино, за две секунды корабль загорелся. Так было подтверждена легенда об умелом применении медных щитов великим Архимедом в войне против римлян (Онаев И.А., Жакибаев Б.К., 1983).

Наряду с другими «доисторическими» металлами, о которых речь шла выше, медь хорошо была известна в Древней Иудее, о чем свидетельствуют многочисленные тексты Священного Писания: «Тогда все вместе раздробилось: железо, глина, медь, серебро и золото сделались как прах на летних гумнах...» (Книга пророка Даниила, 2; 35); «А ноги их – ноги прямые... и сверкали, как блестящая медь» (Книга пророка Иезекииля, 1; 7); «Товаров их (купцов) никто уже не покупает, и всяких изделий из меди и железа и мрамора» (Откровение Иоанна Богослова, 18; 11-12).

Название меди купрум было дано в честь острова Кипр, где в древности и было развито производство медных изделий. Богатые залежи меди привлекали внимание к этому острову, и Кипр последовательно завоевывался египтянами, ассирийцами, финикийцами, греками, персами и римлянами. Русское название «медь», по мнению В.В. Станцо (1977), происходит от слова «смида», которым древнеевропейские племена называли металл вообще.

По химическим свойствам медь занимает промежуточное положение между элементами первой триады VIII группы и щелочными элементами I группы системы Д.И. Менделеева. Медь как и железо, кобальт, никель, склонна к комплексообразованию, дает окрашенные соединения и нерастворимые сульфиды. Сходство с щелочными металлами незначительно. Так, медь образует одновалентные соединения, однако для нее более характерно двухвалентное состояние. Соли одновалентной меди в воде практически нерастворимы и легко окисляются до соединений двухвалентной меди; соли двухвалентной меди, напротив, хорошо растворимы в воде и в разбавленных растворах полностью диссоциированы. Известны также соединения, в которых медь трехвалентна. Так, действием перекиси натрия на раствор куприта натрия Na_2CuO_2 получен окисел Cu_2O_3 .

Химическая активность меди невелика. При температурах ниже 185°C с сухим воздухом и кислородом медь не взаимодействует. В присутствии влаги и диоксида углерода на поверхности меди образуется зеленая пленка основного карбоната. В присутствии влаги хлор взаимодействует с медью уже при обычной температуре, образуя хлорид CuCl_2 , хорошо растворимый в воде. Медь легко соединяется и с другими галогенами. Особое сродство проявляет медь к сере и селену; так, она горит в парах серы. С водородом, азотом и углеродом медь не реагирует. При пропускании NH_3 над раскаленной медью образуется Cu_3N . В азотной кислоте медь растворяется с образованием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и окислов азота, в горячей концентрированной H_2SO_4 – с образованием CuSO_4 и SO_2 , в нагретой разбавленной H_2SO_4 – при продувании через раствор. В одно- и двухвалентном состоянии медь образует многочисленные весьма устойчивые комплексные соединения (Грибовская И.Ф., 1974).

4.3.6.2. Распространение меди в природе

Кларк меди в земной коре равен $1 \cdot 10^{-2} \%$, почве – $2 \cdot 10^{-3}$, морской воде – $2 \cdot 10^{-6}$, растениях – $2 \cdot 10^{-4}$, животных – $1 \cdot 10^{-4} \%$ (Виноградов А.П., 1957). Среди горных пород земной коры повышенные содержания меди свойственны основным горным породам, а пониженные – карбонатным (табл. 26; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 26. Содержание меди в горных породах, мг/кг

Осадочные породы	Содержание	Магматические породы	Содержание
Глинистые осадки	40–60	Ультраосновные	10–40
Сланцы	40	Основные	60–120
Песчаники	5–30	Средние	15–80
Известняки	2–10	Кислые	10–30

Медь входит в состав около 200 минералов. Наиболее распространенными из них являются: халькопирит CuFeS_2 , халькозин Cu_2S , ковеллин CuS , борнит $3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_2\cdot\text{FeS}$, малахит $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$, лазурит $2\text{CuCO}_3\cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, брошантит $\text{CuSO}_4\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$, куприт Cu_2O , мелаконит (тенорит) CuO , кубанит CuFe_2S_3 , теннантит Cu_3AsS_3 , тетраэдрит Cu_3SbS_3 , энаргит Cu_3AsS_4 , халькостибит CuSbS_2 , атакамит $\text{CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, катангит $5\text{CuSiO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$, халкантит $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, оливенит, туркоаза, халькосидерит, тиrolит, халькофиллит (Рипан Р., Четяну И., 1972; Федюшкин Б.Ф., 1989). Преобладающая часть высвобожденной из почвообразующих минералов меди мигрирует с глинистыми частицами, которые энергично ее адсорбируют. Возможна и коллоидная миграция, известны коллоидные минералы меди. Наиболее энергично этот элемент мигрирует в сернокислых водах зоны окисления сульфидных руд, где образуется легкорастворимый сульфат меди. Содержание меди в таких водах иногда достигает значительных величин, а на участках месторождений возникают даже купоросные ручьи и озера. Поэтому медь считается одним из наиболее подвижных элементов в гипергенных процессах. Однако такая миграция непродолжительна: при нейтрализации кислых вод легко осаждаются вторичные минералы меди, она адсорбируется глинами, гидрооксидами марганца, гумусом. Важнейшими осадителями меди из вод служат также H_2S , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} и кремнезем. В итоге медь относительно малоподвижный элемент в почвах, и ее суммарные содержания обнаруживают сравнительно слабые вариации в почвенных профилях (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Окислительно-восстановительный потенциал и pH имеют большое значение для миграции меди. На рисунке 86 изображены кривые поля устойчивости некоторых соединений меди, как функция pH и Eh, вычисленные А.М. Овчинниковым (1970) для условий зоны гипергенеза (давление 1 атм, температура 25°C).

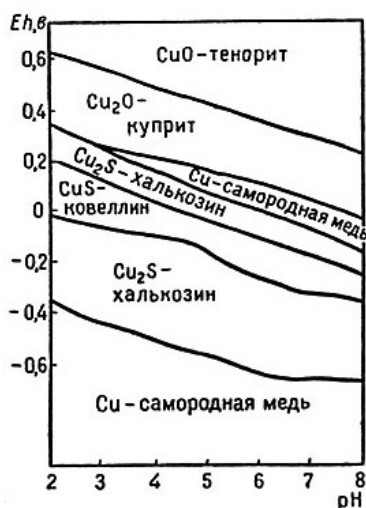


Рис. 86. Поля устойчивости соединений меди, как функция pH и Eh

В глобальном масштабе содержание меди в почвах Земного шара изменяется от 0,1 до 3700 мг/кг, при этом максимум на кривой его распределе-

ния приходится на интервал 5-50 мг/кг. Лучше всего обеспечены медью красноземы и желтоземы, а песчаные и органические почвы характеризуются низким содержанием этого элемента (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Правда, содержание меди в почвах, относящихся к одному генетическому типу, весьма изменчивое. Нередко эти изменения более существенны, чем наблюдаемые различия между типами почв. Обобщение, сделанное В.А. Ковдой, И.В. Якушевской и А.Н. Тюрюкановым (1959), является хорошим тому подтверждением (табл. 27). В эталонном курском черноземе меди содержится 26 мг/кг, а в большинстве почв Северного Кавказа – 20-35 мг/кг (Рубилин Е.В., 1968; Тонконоженко Е.В., 1973).

Таблица 27. Содержание меди в почвах России и стран ближнего зарубежья

Почвы	Содержание меди, мг/кг	
	пределы колебаний	среднее
Дерново-подзолистые	0,1–48	15
Серые лесные	5–39	15
Черноземы	7–58	30
Каштановые	0,6–20	10
Болотные	2–37	11
Торфяник верховой	1–5	3
Засоленные	4–42	27
Сероземы	5–20	11
Красноземы и желтоземы	27–140	76
Почвы тундры	2–23	9

Картограмма содержания валовой меди в почвах Краснодарского края приведена на рисунке 86 (Тонконоженко Е.В., 1973). В группу с наименьшим содержанием меди – 10–20 мг/кг – выделены суглинистые луговые и аллювиально-луговые почвы, перегнойно-карбонатные, черноземы долинные и каштановые почвы. К группе почв, имеющих 20–30 мг/кг валовой меди, отнесены черноземы слабогумусные, горно-лесные бурые и серые почвы. В группу почв, имеющих валовой меди 25–30 мг/кг, включены лугово-черноземные и луговые глинистые почвы, а также малогумусные карбонатные черноземы. В группу с содержанием меди 30–35 мг/кг выделены черноземы малогумусные слабовыщелоченные и выщелоченные, черноземы слитые и средне гумусные. Небольшие массивы горно-лесных бурых почв южных склонов Кавказских гор имеют в среднем 35–60 мг/кг меди (Тонконоженко Е.В., 1973).

Относительно влияния почвообразовательного процесса на первоначальное распределение меди в почве имеются противоречивые данные. По свидетельству Г.М. Иванова (1978), в большинстве почв хорошо выражена биогенная аккумуляция микроэлемента. А.П. Виноградов (1957) не выявил накопления меди в горизонте А подзолистых почв бывшего СССР и отметил ее вынос из горизонта А₂. В черноземах и каштановых почвах была обнаружена прямая связь между содержанием меди и гумуса. В дерно-

во-подзолистых почвах Латвии, как показал Я.В. Пейве (1961), наблюдается обеднение медью элювиально-аккумулятивного и особенно элювиального горизонтов, и обогащение ее иллювиальной толщи. По данным К.И. Лукашева и Н.Н. Петуховой (1970), распределение микроэлемента в профиле почв Белоруссии выровненное. Между количеством меди и содержанием в почве гумуса четкой связи нет. На существенное перераспределение меди в дерново-подзолистых почвах нечерноземной зоны Российской Федерации указывает К.В. Веригина (1964). В профиле дерново-подзолистых и серых лесных почв меди меньше, чем в почвообразующей породе. Особенно обеднен элювиальный горизонт A_2 . В профиле черноземов и лугово-черноземных почв медь более или менее равномерно распределена по всем горизонтам. Значительный вынос меди из верхней толщи дерново-подзолистых и серых лесных почв Урала отмечает М.А. Глазовская (1967). Напротив, в черноземах выявлена небольшая аккумуляция микроэлемента в перегнойно-аккумулятивном горизонте. Как установили А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989), в рендзинах Польши наблюдается два максимума в содержании меди. Первый максимум приурочен к горизонту A_1 и выступает как следствие биогенной аккумуляции, второй – отмечен в горизонте BC , где накапливаются глинные минералы. При подзолообразовании и лессивировании происходит обогащение медью иллювиального горизонта. В процессе почвообразования происходит перемещение меди внутри почвенного профиля. Оно вызвано, с одной стороны, аккумулирующей деятельностью растительности, а с другой – обусловлено миграцией растворимых солей и тонкодисперсных частиц с нисходящим током влаги. Возможности биогенного накопления меди в почвах неодинаковые. Этот элемент больше аккумулируется в хорошо гумусированной и не затронутой элювиальным процессом почве по сравнению со слабогумусированной и подвергающейся оподзоливанию, лессивированию и осолодению. В почвах, где представлены оба эти процесса (аккумулятивный и элювиальный), результирующий эффект от бионакопления и элювиальных потерь очень часто бывает отрицательным, свидетельствуя об обеднении медью верхней части профиля. Об обогащении почвы медью судят, сравнивая величины содержания элемента в пахотном слое и горизонте C . Положительный баланс рассматривается как показатель аккумуляции элемента, отрицательный – как доказательство его выноса (Ильин В.Б., 1973).

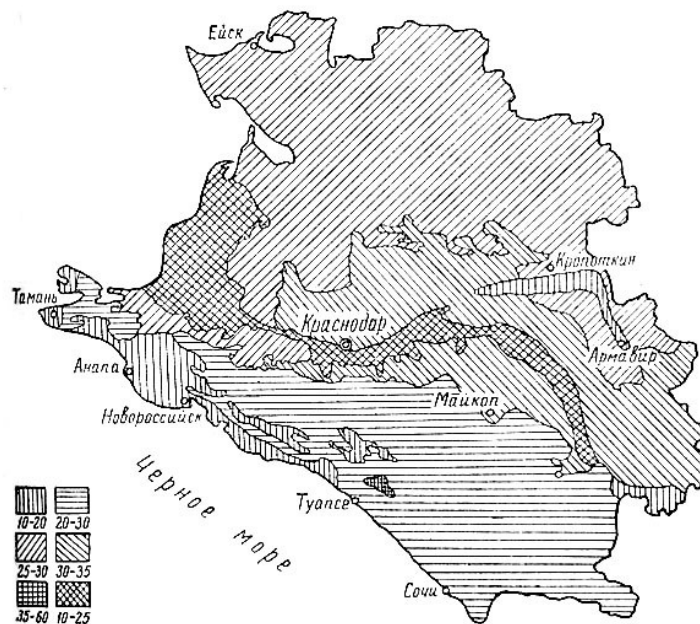
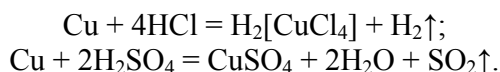


Рис. 87. Картограмма содержания валовой меди в почвах Краснодарского края, мг/кг

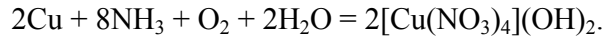
Наряду с общим содержанием меди, особое значение имеют формы нахождения ее в почвах и, в первую очередь, степень доступности их растениям. А.П. Виноградов (1957) различает следующие формы меди в почвах: 1) водорастворимые соли; 2) обменнопоглощенные соли; 3) медь, связанная с органическим веществом; 4) медь, находящаяся в решетке почвенных минералов и прежде всего алюмосиликатов. В работе А.И. Перельмана и Е.Н. Борисенко (1962), освещающей геохимию меди в зоне гипергенеза, можно найти уточнение положений, высказанных А.П. Виноградовым. По их мнению, первую фракцию следует рассматривать состоящей из солей двухвалентной меди – хлоридов, нитратов, сульфатов и комплексных органо-минеральных и минеральных соединений. Двухвалентная медь присутствует не только в окисленной, но и в восстановленной среде, поскольку для ее перехода в одновалентное состояние требуются весьма низкие значения восстановительного потенциала. Растворимые комплексы медь образует с гуминовыми кислотами. Они образуются также при взаимодействии основных карбонатов микроэлемента с содовым раствором. Во вторую фракцию входят ионы микроэлемента, адсорбированные гумусом, глинистыми минералами, гидроксидами марганца, кремнеземом. Однако не все адсорбированные ионы сохраняют способность к обмену. Как отмечали И.Н. Антипов-Каратаев и Г.М. Кадер (1947), высокогумусированные почвы и монтмориллонитовая глина поглощают медь в большом количестве и связывают ее очень прочно, причем значительная часть адсорбированных ионов может переходить в хемосорбционное, т. е. необменное состояние.

По М.В. Катылимову (1965), содержащиеся в почвах формы меди могут быть также подразделены на четыре группы: 1) медь, входящая в кристаллическую решетку первичных и вторичных минералов почвы; 2) медь, находящаяся в соединениях с органическим веществом почвы; 3) медь, находящаяся в поглощенном состоянии на поверхности коллоидных частиц почвы; 4) водорастворимые формы меди. Как мы видим, существенных различий между системами разделения форм меди в почве, предложенными А.П. Виноградовым (1957) и М.В. Катылимовым (1965), не имеется. В первую фракцию входит медь, связанная с органическим веществом (растворитель – 0,5 н. NaOH + 0,01 М ЭДТА), во вторую – медь органического вещества, частично полуторных окислов (растворитель – оксалат аммония, pH=3), в третью – медь, окклюдируемая оксидами железа (растворитель – 0,4 М оксалат аммония + цинк, pH=3,6), в четвертую – медь силикатов (растворитель – горячая HClO₄). Более дифференцированно к формам меди в почве подходит Я.В. Пейве (1961). В частности, он различает следующие формы меди: 1) водорастворимая; 2) обменная; 3) медь труднорастворимых солей и оксидов; 4) медьсодержащие минералы; 5) металлоорганические соединения меди; 6) подвижная, или усвояемая растениями, медь. По нашему мнению, медь присутствует в почвенном растворе в форме ионов и хелатов, в почвенном поглощающем комплексе в форме обменно и прочно адсорбированных катионов, а также в органическом веществе, окклюдируемых оксидах и минералах (Куркаев В.Т., Шеуджен А.Х., 2000).

Медь интенсивно сорбируется твердой фазой почв, особенно монтмориллонитовой минеральной частью ее коллоидно-дисперсной фракции (Аранбаев М., Чарыев А., 1980). Поскольку в монтмориллоните наряду с сорбцией наружной поверхностью частиц может иметь место обмен на ионы меди обменных ионов кристаллической решетки минерала, то связывание меди оказывается более прочным и она менее подвижна (Ермоленко Н.Ф., 1966). При взаимодействии с гумусовыми веществами почвы медь образует низкомолекулярные комплексы. Из них при взаимодействии ионов меди с фульвокислотами формируются соединения хелатного типа (при pH=6,0), подвижные и растворимые в кислой среде. Гуматы меди, образующиеся при pH менее 3,5, относятся к малоподвижным, накапливаются в кислой среде в почвах. То, что медь более прочно связана органическими веществами почвы, чем кальций и магний, говорит о внутрикомплексной ее связи, т. к. именно медь и другие тяжелые металлы с недостроенными внешними электронными оболочками атомов, с малым атомным объемом и большой плотностью заряда иона более склонны к образованию комплексных, в т. ч. и внутрикомплексных соединений. Ионы меди реагируют с обменными катионами почвенного поглощающегося комплекса, вытесняя ионы алюминия и водорода. Они способны вступать в реакции с кислотами, которые поступают в почвы и почвообразующие породы с «кислотными» дождями и от различных производств:



Медь реагирует с аммиаком в почвенных растворах:



Она также взаимодействует с карбонатами, сульфатами с образованием комплексов типа $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В кислой среде почв возможны соединения: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, CuSO_4 , CuCl_2 , CuCO_3 , в нейтральной – $\text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В щелочной среде могут образоваться $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Гидроксид двухвалентной меди может реагировать с растворами сильных оснований, в результате образуются гидрокомплексы – $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ (Хабарова Т.В., Хабаров В.А., 1998).

Преобладающей в почве подвижной формой меди являются двухвалентные катионы, однако, могут присутствовать и другие ионные формы (рис. 88; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Впрочем, ионы меди способны прочно удерживаться в обменных позициях как на неорганических, так и на органических веществах.

Процессы, контролирующие поведение меди, в большинстве почв связаны с адсорбцией, окклюзией и соосаждением, образованием органических хелатов и комплексообразованием, микробиологической фиксацией. Количество связанной микроорганизмами меди меняется в широких пределах и зависит от ее валовых запасов, свойств почвы и климатических условий (табл. 28; Lang J., 1972).

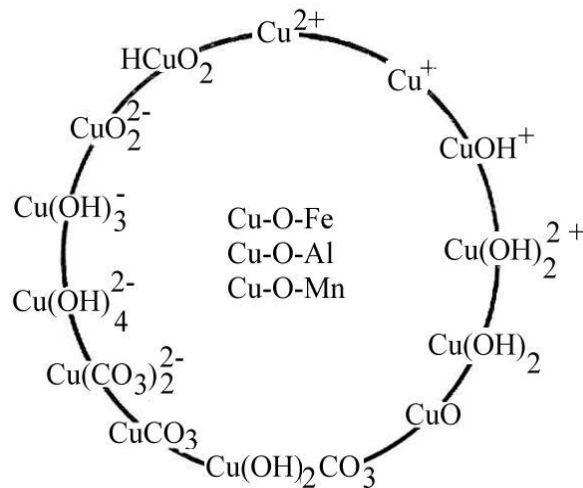


Рис. 88. Ионные формы, соединения и химические связи меди, проявляющиеся в почвах

Таблица 28. Аккумуляция меди в биомассе микроорганизмов верхнего слоя почвы

Обеспеченность почв медью	Содержание меди в почве, мг/кг	Содержание меди в биомассе микроорганизмов, мг/кг
Низкая	43	0,004–0,028
Средняя	73	0,019–0,069
Высокая	270	0,22–0,60

Микробиологическая фиксация меди является важным звеном в ее экологическом круговороте. Она может иметь большое значение как для круговорота микроэлемента в почве, так и доступности их растениям. Расчеты, выполненные С.В. Летуновой и И.Ф. Грибовской (1975), показывают, что в расчете на год, в течение которого сменяется в среднем 11 поколений микробиоты, в общий биологический круговорот включается около 80 кг/га меди. Возможны два главных типа поглощения меди микроорганизмами. Первый включает неспецифическое связывание катионов на поверхности клеток, в слоях слизи и на внеклеточных матрицах. Второй представляет собой внутриклеточное поглощение, зависящее от метаболического процесса. Входя в простетическую группу оксидаз, например, тирозиназы, полифенолоксидазы, лакказы, оксидазы аскорбиновой кислоты, являются необходимым элементом для микроорганизмов. Отсюда понятна ее причастность к разложению растительных и животных остатков и повышению содержания доступных растениям форм меди. С другой стороны, значительная аккумуляция меди микробиотой может привести к существенному уменьшению ее подвижных форм (Пошон Ж., Де Баржак Г., 1960).

Для питания растений особое значение имеет не валовое содержание меди, а количество ее подвижных форм в почве. Эта форма меди не является химически индивидуальным соединением, а характеризует наиболее растворимую часть валовых запасов меди, переходящую в вытяжки разбавленных кислот. Проведенные И.Н. Антиповым-Каратаевым (1947), Я.В. Пейве (1961) и М.В. Катылимовым (1957) исследования показывают, что содержание подвижной меди в почвах бывшего СССР в большинстве случаев колеблется в пределах 1-30 мг/кг. Наиболее бедны медью, извлекаемой 1 н. HCl, песчаные и супесчаные почвы (1,1-2,2 мг/кг). Суглинистые почвы значительно богаче медью (3,0-7,8 мг/кг). Каштановые почвы по содержанию подвижной меди близки к дерново-подзолистым суглинистым (6-14 мг/кг). Черноземы значительно богаче медью (7-30 мг/кг). Наибольшее содержание этого элемента обнаружено в красноземе и серых лесных суглинистых почвах (8-40 мг/кг).

Количество подвижной меди, переходящей в вытяжку 1 н. HCl, в различных почвах Краснодарского края составляет 3-9 мг/кг. Минимально обеспечены подвижными формами меди в крае горные перегнойно-карбонатные почвы, черноземы долинные и малогумусные карбонатные. Количество подвижной меди в них в среднем составляет 2,5-4,5 мг/кг. В группу с содержанием подвижной меди 4,5–5,5 мг/кг вошли черноземы

слабогумусные, каштановые, горно-лесные бурые почвы. Наиболее многочисленная группа включает почвы со средним содержанием подвижной меди – 5,5–7,0 мг/кг. В нее входят луговые и аллювиально-луговые суглинистые почвы, черноземы малогумусные слабовыщелоченные и выщелоченные, среднегумусные горно-лесные и лесостепные серые почвы. В черноземах слитых и лугово-черноземных почвах среднее содержание подвижной меди – 7–9 мг/кг. Очень много подвижной меди – 9–20 мг/кг – имеют некоторые из горно-лесных бурых почв южных склонов Кавказских гор. В частности, почвы поймы и дельты р. Кубани подвижной меди в среднем содержат 2,5–5,5 мг/кг (рис. 89; Тонконоженко Е.В., 1973).

По данным Я.В. Пейве (1961), факторами, увеличивающими подвижность почвенной меди, являются: 1) повышение концентрации водородных ионов в почве, т. е. подкисление; 2) внесение физиологически кислых азотных и калийных минеральных удобрений; 3) минерализация органического вещества микроорганизмами; 4) накопление в почве нитратов и аммиака. На кислых песчаных почвах, обладающих малой емкостью поглощения, медь может вымываться, что ведет к уменьшению валовых запасов этого элемента в почве. К факторам, уменьшающим подвижность меди и поступление ее в растение, по мнению автора, служат известкование почв и связывание меди в форме комплексных органических соединений в почве.

Подвижность и доступность растениям меди находится в тесной связи и с окислительно-восстановительным состоянием почвы. Усиление восстановительных процессов в почве сопровождается снижением подвижности меди. Одной из причин снижения подвижности элемента в данном случае считается образование нерастворимых ее соединений – карбонатов, сульфидов и фосфидов (Тойкка М.А., Перевозчикова Е.М., Левкина Т.И. и др., 1973). Повышению подвижности меди способствует усиление процессов аммонификации и нитрификации в почве.



Рис. 89. Картограмма содержания подвижной меди в почвах Краснодарского края, мг/кг

Затопление приводит к постепенному обеднению почвы подвижной медью. Так, по данным М.И. Корсуновой и А. Джейнал (1988), затопление почвы снизило содержание в ней подвижных форм меди с 0,33 до 0,16 мг/кг.

В воде медь находится во взвешенной, коллоидной и растворенной формах. Она образует комплексы с карбонатами, нитратами, сульфатами, хлоридами, аммиаком и гидроксидом. Нейтральные лиганды – этилендиамид, аммиак и пиридин – образуют устойчивые комплексы с медью, являющиеся типичными четырехкоординационными соединениями. При взаимодействии этого элемента с серой возникают нерастворимые сульфиды. Являясь промежуточным акцептором между жесткими и мягкими кислотами, медь образует комплексы с лигандами, содержащими азот и серу. С гумусовыми веществами пресных вод связано более 90 % находящейся в них меди (Мур Дж.В., Рамаурти С., 1987). Существует зависимость между растворимостью комплексов меди с гумусовыми веществами, изменением рН, концентрацией микроэлемента и количеством гумусовых веществ (Антипов-Каратаев И.Н., 1947). Количество растворимых доступных растениям форм меди в природных водах не превышает 10 % от общего его содержания. Медь – высокотоксичный элемент. В воде, используемой для ирригационных целей, содержание ее не должно превышать 0,1 мг/л; концентрация меди, равная 1,0 мг/л, уже может снизить урожай (Бертон П., Радд Д., 1980). В поверхностных водах Краснодарского края содержится 0,5-18,0 мкг/л меди, что вполне благоприятно при использовании их для орошения.

Важным компонентом биохимического круговорота меди является атмосферно-гидросферный перенос. Общее поступление микроэлемента в атмосферу составляет около 75 тыс. т/год, из которых от 5 до 13 тыс. т осаждаются в океанах с атмосферными осадками и сухими выпадениями. Примерно 75 % поступившей в атмосферу меди имеет антропогенное происхождение (табл. 29; Nriagu J.O., 1979).

Таблица 29. Глобальное поступление меди в атмосферу из антропогенных и природных источников

Природные источники		Антропогенные источники	
источник	глобальное поступление, тыс. т/год	источник	поступление, тыс. т/год
Ветровая пыль	12,0	Добыча и производство цветных металлов	21,90
Лесные пожары	0,3	Производство стали, железа и промышленное применение меди	10,80
Вулканический материал	3,6	Производство фосфорных удобрений	0,60
Растительность	2,5	Сжигание угля, нефти, бензина и древесины	17,44
Морские соли, поднятые ветром	0,08	Сжигание отходов	5,30
Всего	18,48	Всего	56,04

Производство цветных металлов – главнейший источник поступления меди. Меньшее значение имеет поступление при сжигании древесины и производстве стали и железа. Важнейшим природным источником поступления меди в атмосферу является ветровая пыль. Глобальное антропогенное поступление меди в окружающую среду за последние 30 лет увеличилось более чем в 3 раза. Основным источником поступления меди (75 %) в почвы являются отходы рудников и летучая зола (табл. 30; Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

Таблица 30. Ежегодное поступление меди на земную поверхность

Источник	Глобальное производство/ поступление, тыс. т	Поступление меди в почвы, тыс. т
Производство удобрений	94	9,4
Летучая зола и отходы рудников	280	67,0
Городские сточные воды	5	4,7
Промышленные сточные воды	5	4,7
Всего		85,8

Около 17 тыс. т меди, находящейся в различных отходах, ежегодно поступает в океаны. Время пребывания меди в океанах колеблется от 1,5 до 78 тыс. лет. Различия в приведенных оценках, по мнению Дж.В. Мура и С. Рамамурти (1987), обусловлены непостоянством содержания микроэлемента в океанах.

4.3.6.3. Значение меди в жизни растений

Наличие меди в растениях впервые установлено Урбаном Йерне в 1738 г. В 1864 г. В. Вике первым опубликовал систематизированные данные количественного содержания этого микроэлемента в растениях, принадлежащих к различным ботаническим семействам (Виноградов А.П., 1928). Количество меди в растениях колеблется от 0,5 до 50,0 мг/кг сухого вещества. В растениях, выращенных в условиях Краснодарского края, ее содержится в пределах 1,5-31,0 -мг/кг сухого вещества. По данным М.В. Каталымова (1965), количество меди в растениях одного и того же вида при выращивании на различных почвах различается в 2-8 раз. Содержание меди в растениях, как правило, больше в первой половине вегетации, чем в более поздние фазы (Евстратьева Т.М., 1973). Больше всего меди содержится в листьях и семенах, меньше – в корнях и совсем мало – в стеблях растений. В листьях растений она распределяется довольно равномерно. Распределение меди в пределах корневой системы зависит от ее запаса в почве. Так, по данным Г.Р. Озолина и Л.П. Лапиня (1983), при низкой концентрации ионов меди их распределение происходит равномерно между зародышевыми и узловыми корнями, а при средней и высокой – они преимущественно аккумулируются в зародышевых корнях. По мнению авторов, наличие узловых корней у злаков является одним из факторов, обуславливающих их устойчивость к высоким концентрациям меди в питательной среде. В семенах наибольшее количество меди сосредоточено в зародыше и семенных оболочках, меньше – в эндосперме. В корнях этот элемент связан в основном с клеточными стенками и крайне мало подвижен. Заметная доля меди, присутствующей в листьях, связана в пластоцианине. Медь в растениях не реутилизируется.

В зерне риса содержится меди 2,6-7,9 мг/кг, корнях – 2,0-47,9, в листьях и стеблях – 1,5-6,4 мг/кг сухой массы. Вынос этого элемента урожаем риса составляет 50-70 г/га. Дефицит, оптимум и избыток ее в растениях составляет соответственно 2-5, 6-30 и 31-100 мг/кг сухого вещества.

Изучение действия меди на высшие растения началось во второй половине XIX в. в связи с ее применением для борьбы с грибковыми болезнями в садоводстве и виноградарстве, а также для уничтожения водорослей на рисовых полях (Гущин Г.Г., 1938). В начале XX столетия стали появляться работы, указывающие на положительное влияние меди на рост и развитие растений. В 1904 г. М. Канд сообщает о роли меди как стимулятора роста растений. К этому времени были уже известны и болезни растений – «болезнь обработки», «белая чума», «болезнь верещатников», причиной которых, как потом выяснилось, оказался недостаток меди. Однако, убедительные данные о необходимости и незаменимости меди для жизнедеятельности растений были получены лишь в 30-х гг. А.Л. Сомер и

почти одновременно с нею С.В. Липманом и Г. Мак-Кине. Эти работы этих исследователей положили начало практическому применению меди в растениеводстве (Зенюк А.В., 1937; Ламбин А.З., 1938), что дало возможность С.А. Сабину (1955) сказать: «Медь – микроэлемент, значение которого не только оценено в лабораторных и полевых опытах, но и апробировано широким применением медных удобрений в сельском хозяйстве».

Медь поступает в растения в форме катиона или хелатных соединений. В растительном организме она присутствует в виде ионов и комплексных органических соединений. Доля последних составляет примерно 2/3 общего количества меди, содержащегося в растении (Школьник М.Я., 1974). В организме растений медь чаще всего связана с митохондриями и играет существенную роль в биохимических процессах. Она непосредственно входит в состав фермента лакказы, катализирующего окисление гидрохинона и его производных. Свое название этот фермент получил вследствие того, что катализирует окисление ортодифенола лаккола, найденного в большом количестве в соке лаковых деревьев (Власюк П.А., 1969). Медь является компонентом аскорбиноксидазы, катализирующей окисление аскорбиновой кислоты. Она входит в состав полифенолоксидазы, фермента, участвующего в присоединении электрона к фенолам. Полифенолоксидаза регулирует содержание и активность в растениях ауксинов и ингибиторов роста фенольной природы. Это лежит в основе способности меди повышать устойчивость растений к полеганию и неблагоприятным условиям среды. Аскорбиноксидаза, полифенолоксидаза и лакказа осуществляют реакции окисления путем переноса электронов с субстрата к молекулярному кислороду, являющемуся акцептором электронов. Все три фермента участвуют в темновых реакциях фотосинтеза и в реакциях дыхания, что и определяет важное значение этих катализаторов для биосинтетических функций растения в целом.

Физиологическая роль меди в значительной степени определяется также ее вхождением в состав урикооксидазы, фермента, производящего окисление мочевой кислоты. К медьсодержащим ферментам относится и тирозиназа, фермент, осуществляющий синтез пигмента меланина за счет окисления аминокислоты тирозина. Отсутствие данного фермента вызывает альбинизм – отсутствие у растений зеленой окраски. Потемнение битых картофелин и яблок также вызывается тирозиназой. Помимо всего этого медь входит в состав низкомолекулярного белка пластоцианина (Мугускин А.А., 1970; Островская Л.К., 1961). Последний активно участвует в переносе электронов между первой и второй фотосистемами. В связи с этим понятно значение меди для процесса фотосинтеза.

Кроме того, медь повышает активность ферментов каталазы, нитратредуктазы, пероксидазы, карбоангидразы, гексокиназы, альдолазы, фосфорилазы, супероксиддисмутазы и фосфоглюкомутаза (Жизневская Г.Я., 1968; Озолина Г.Р., Клавина Д.Р., Лапина Л.П., 1978). Благодаря способности меди переходить из двухвалентного в одновалентное состояние, она служит как донором, так и акцептором электронов и тем самым выполняет функции окислителя и восстановителя (Фриден Э., 1969).

Значительна роль меди в азотном обмене растений. Достаточная обеспеченность их этим микроэлементом является необходимым условием включе-

ния его в органические соединения. Медь участвует в окислительном дезаминировании аминокислот. Доказана ее причастность к первичным звеньям усвоения минерального азота через регулирование деятельности ферментов нитрит – и нитратредуктазы, а также к биосинтезу аминокислот и синтезу белков, через участие в нуклеиновом обмене (Самедова А.Д., 1966).

Установлена роль меди и в фосфорном обмене. Этот элемент оказывает положительное действие на накопление органических форм фосфора, особенно эфирсахаров и АТФ в растениях на начальных фазах их развития. По мнению Е. Шальтенене (1955), это является следствием положительного влияния микроэлемента на активность фермента фосфорилазы. Медь способствует более интенсивному включению минерального фосфора в органические соединения и синтезу фосфолипидов и нуклеотидов (Варья П.Н., 1963). Отмечено значительное влияние этого элемента на фотосинтетическую деятельность растений. В частности, медь оказывает положительное действие на пигментную систему растений (Заблуда Г.В., 1938). Исследованиями А.С. Вечер (1961) установлено, что 50-75 % всей меди листьев растений локализовано в хлоропластах. При этом более 20 % общего ее содержания в хлоропластах сосредоточено во фракции полярных липидов, т.е. в веществах, принимающих участие в окислительно-восстановительных реакциях фотосинтеза (Юферова В.В., Саенко Г.Н., Бойченко Е.А., 1969). Медь положительно влияет на содержание в листьях хлорофиллов и каротиноидов (Заблуда Г.В., 1950; Окунцов М.М., 1952). Таким образом, участвуя в построении и функционировании фотосинтетического аппарата и в первичных фотохимических реакциях, она способствует повышению интенсивности фотосинтеза. Медь, изменяя активность и направленность ферментов фосфорного и углеводного обмена, оказывает положительное влияние на биосинтез углеводов и их передвижение; усиливая интенсивность дыхания и фотосинтеза растений, активизирует поступление питательных элементов через корневую систему. В частности, имеются данные о положительном влиянии ее на поступление азота, фосфора и калия (Логина Е.Б., 1960; Петербургский А.В., 1965).

Особая роль принадлежит меди в фиксации атмосферного азота. Об участии микроэлемента в этом процессе свидетельствует ее положительное влияние на содержание аспарагина в растениях (Жизневская Г.Я., 1964). Последний, как известно, является тем соединением, в форме которого первично связывается фиксированный азот. Медь существенно влияет на симбиотическую фиксацию молекулярного азота бобовыми культурами, участвуя в процессах фотосинтеза, поставке продуктов фотосинтеза в клубеньки и их включении в обмен веществ, в образовании клубеньков, а также активируя биохимические процессы в клубеньках (Страйер Л., 1984).

Оптимальным уровнем обеспеченности растений медью считается ее содержание в почве не ниже 2,5-3,5 мг/кг (Даутов Р.К., Минибаев В. Г., Гайсин И.А., 1985). При более низком ее содержании проявляются признаки медной недостаточности: повышается интенсивность транспирации и дыхания листьев; нарушается регулирующий механизм устьиц; ослабляется фотосинтез и активность ферментов группы оксидоредуктаз (Тарасов В.М., Коваленко В.Ф., 1970). У растений, испытывающих недостаток меди, как

правило, в нижних листьях ее содержится больше, чем в верхних. Внешним признаком медной недостаточности у растений является хлороз листьев. По данным В.В. Упитиса (1977), при остром дефиците меди в почве ингибируется формирование мужских генеративных органов, пыльники видоизменяются, что приводит к стерильности цветков. При этом видимых нарушений вегетативных органов не наблюдается, за исключением корневой системы, которая прекращает рост. По его мнению, ингибирование роста корневой системы является первичным следствием недостатка меди, а стерильность генеративных органов – вторичным. Он считает цветение критической фазой в отношении обеспеченности растений медью. Нижний предел содержания меди в завязи составляет около 4 мг/кг сухой массы. Дефицит меди в этот период приводит к нарушению процесса формирования крахмальных зерен, повышению содержания белка, снижению – ДНК и РНК, что отрицательно отражается на наливе зерна. При недостатке меди происходит подавление ферментативной деятельности и световых реакций фотосинтеза (Упитис В.В., 1977). Страдающие от недостатка меди растения риса приобретают бледно-зеленую окраску, у них белеют кончики листьев, метелки не полностью выходят из листовых влагалищ, продуктивность снижается (Алешин Е.П., Шеуджен А.Х., Рымарь В.Т., 1989).

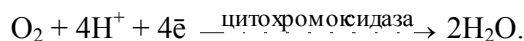
Растения также чувствительны и к высоким концентрациям меди в почвенном растворе. Я.В. Пейве (1963) считает, что здесь ее содержание не должно превышать 0,25 мг/л. Если меди более 2 мг/л, то у растений приостанавливается рост корней (Игнатовская М.А., Рассказова Е.М., Чернавина И.А., 1983). Избыток меди в питательной среде тормозит усвоение фосфора и биосинтез его органических соединений, отрицательно влияет на фотохимическую активность хлоропластов, ослабляет интенсивность фотосинтеза, что особенно заметно в условиях высокой освещенности. При избыточном поступлении меди в растения нарушается механизм избирательного поглощения ионов корневой системой (Алексеева-Попова Н.В., 1983).

Токсическое действие высоких доз меди на растения в почвенных условиях наблюдается значительно реже, чем в водных и песчаных культурах, т. к. органические вещества почвы поглощают медь и препятствуют образованию высокой концентрации ее подвижных форм. «Однако, – отмечает Я.В. Пейве (1980), – нет никакой необходимости вносить повышенные дозы меди». При избытке меди у растений риса высыхают листья, нарушается транспирация и развитие корневой системы (Имоно М., Китагиси У., 1966). Отрицательное действие микроэлемента на эту культуру начинает проявляться при содержании в почве больше 125 мг/кг меди (Рауце К., Кырстя С., 1986).

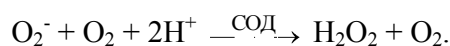
4.3.6.4. Медь в организме человека и животных

Медь – необходимый для человека и животных микроэлемент. Общая масса меди в организме взрослого человека примерно 100 мг, что составляет около 0,0001 %. Примерно 30 % этого количества содержится в мышцах. Печень и мозг также богаты этим элементом. Наиболее важными для человека и животных с физиологической точки зрения являются медьсодержащие белки – цитохромоксидаза и супероксиддисмутаза (Москалев Ю.И., 1985).

Цитохромоксидаза – один из компонентов дыхательной цепи, локализованной в мембранах митохондрий. Обеспечивает клеточное питание, восстанавливая водород до воды на конечном участке дыхательной цепи. Этот фермент состоит из семи белковых субъединиц и четырех связанных с ними активных центров: двух молекул гема, связывающих ионы железа, и двух ионов меди, непосредственно связанных с белковыми субъединицами. Такая структура цитохромоксидазы обеспечивает передачу четырех электронов из дыхательной цепи и осуществление реакции:



При неполном восстановлении кислорода в дыхательной цепи образуется супероксид-анион радикал: $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$. Супероксид-анион обладает еще более высокой окислительной способностью, чем пероксид водорода H_2O_2 . Взаимодействие O_2^- с органическими соединениями клетки приводит к образованию радикалов и нарушению нормального развития клетки. Повреждающее действие супероксид-аниона предотвращается медьсодержащим энзимом супероксиддисмутазой (СОД). Этот фермент катализирует реакцию:



Образующийся при этом пероксид водорода разлагается каталазой. В результате их совместного действия содержание радикалов в клетке поддерживается на безопасном уровне. Медь является компонентом аскорбиноксидазы, катализирующей окисление аскорбиновой кислоты. Взаимная корреляция отмечена также между медью и витаминами А и С, никотиновой кислотой, витаминами Е и Р (Коломийцева М.Г., Габович Р.Д., 1970).

Человеческому организму ежедневно требуется 2,5-5,0 мг меди. В среднем оно составляет 3,5 мг/сут. Баланс меди условного человека таков: поступление с пищей и жидкостями 3,5 мг, с воздухом 0,02; выделение с мочой 0,05, калом 3,4, потом 0,04-0,4, волосами и ногтями 0,003, менструациями 0,02 мг (Москалев Ю.И., 1985).

Медь необходима для нормальной пигментации и кератинизации шерсти, формирования нервной ткани, остеогенеза, воспроизводительной функции, синтеза гемоглобина в процессах кроветворения. Элемент необходим и для нормального развития костей, поскольку стимулирует образование оссеина и нормализует отложение солей кальция и фосфора. Медь всасывается в тонком отделе кишечника, депонируется в печени, а затем доставляется органам и тканям (Георгиевский В.И., 1979).

При недостатке меди в организме может развиваться болезнь – медьдефицитная анемия. Этот элемент необходим для усвоения железа, в частности, при синтезе цитохромоксидазы, которая содержит и железо, и медь. При дефиците меди нарушается нормальное развитие соединительных тканей и кровеносных сосудов (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000).

4.3.7. Молибден

Одной из причин, по которым в нашем, земном понимании на Марсе жизнь невозможна, считают то, что там до сих пор не обнаружен один из важнейших биометаллов – молибден.

Е.Д. Терлецкий, 1986

Основной причиной внедрения молибденовых удобрений в сельскохозяйственную практику является то, что этот элемент оказался весьма важным фактором в решении двух кардинальных проблем современного сельского хозяйства – обеспечении растений азотом и сельскохозяйственных животных белком.

П.И. Анспок, 1990

4.3.7.1. Химия и история открытия молибдена

Молибден – химический элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 42 и атомной массой 95,94; светло-серый тугоплавкий металл. В природе элемент представлен семью стабильными изотопами: ^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo и ^{100}Mo , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 14,84; 9,25; 15,92; 16,68; 9,55; 24,13 и 9,63 %. Искусственно получен радиоактивный изотоп ^{99}Mo с периодом полураспада 65,94 ч.

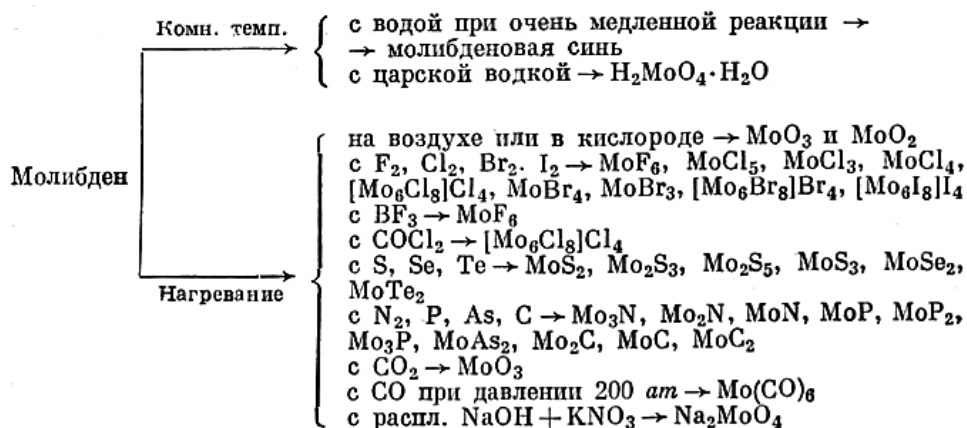
Электронная структура атома молибдена: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 4f^0 5s^1$; атомный радиус 136,2, ковалентный – 129, ионный: Mo^{2+} – 92, Mo^{6+} – 62 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,16, по Оллреду 3,9; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,45, по Клементи 6,98, по Фрезе-Фишеру 9,95 (Эмсли Дж., 1993).

В древности молибденсодержащий минерал молибденит, имеющий вид серых пластин, маслянистых на ощупь и оставляющих след на белых предметах, применяли в качестве грифелей. Название минерала «молибденит» происходит от греческого слова *molybdos*, что означает «свинец», подчеркивая тем самым сходство этого минерала со свинцом. Молибденит в древности принимали за свинцовый блеск и графит, поскольку и тот, и другой оставляли след на белых предметах. Лишь в 1758 г. известный шведский химик и минералог Аксель Фредерик Кронстедт предложил, что молибденит и графит это два самостоятельных вещества. Но требовались доказательства. По счастливому стечению обстоятельств, исследование молибденового блеска попало в руки К. Шееле. Свой анализ молибденита К. Шееле осуществил в 1778 г. Обработка молибденита разбавленной азотной кислотой привела к образованию объемистой белой массы, которую К. Шееле охарактеризовал как особую белую землю. В то же время на графит азотная кислота не действовала. Тем самым оказалась налицо разница между графитом и молибденитом. К. Шееле назвал белую землю молибденовой кислотой, поскольку она обнаруживала кислые свойства. Прокалив ее, ученый получил оксид молибдена – оксид нового металла. Так считал сам К. Шееле, и его мнение разделял его соотечественник Т. Бергман. Важным представлялось теперь получение металла из молибденовой земли. К. Шееле даже наметил путь – прокаливание этой земли с углем. Но для

этого у К. Шееле не было подходящей печи. И он попросил проделать этот опыт своего соотечественника П. Гельма, у которого такая печь была. Просьба была выполнена, и в 1790 г. был получен неизвестный прежде металл. После сообщения П. Гельмом о результатах своих исследований К. Шееле написал ему в ответ: «Радуюсь, что мы теперь обладаем материалом – молибденом». Новый металл получил имя – чужое имя, потому что латинское *molibdaena* происходит от древнегреческого названия свинца молибдос. «В этом, – пишет Б.И. Казаков (1977), – есть известный парадокс – трудно найти металлы, более несхожие, чем молибден и свинец».

Молибден – типичный элемент промежуточного характера и несет все черты, свойственные элементу с пропусками в заполнении электронных оболочек. Элемент испытывает сродство к железу и кислороду (сидерофильность) и сере (халькофильность). Для ионов молибдена характерны явления сильной поляризации и специфическая окраска соединений. На воздухе при обычной температуре молибден устойчив, начало окисления наблюдается при 400°C. Начиная с 600°C молибден быстро окисляется с образованием MoO_3 . Пары воды при температурах выше 700°C интенсивно окисляют его до MoO_2 . С водородом химически не реагирует вплоть до плавления. Фтор действует на молибден при комнатной температуре, хлор при 250°C, образуя MoF_6 и MoCl_5 . При действии паров серы и сероводорода соответственно выше 400 и 800°C образуется дисульфид MoS_2 . С азотом молибден выше 1500°C образует нитриды Mo_3N , Mo_2N и MoN . Твердый углерод, углеводороды и окись углерода при 1100-1200°C реагируют с молибденом с образованием карбида Mo_2C . Выше 1200°C он вступает в реакцию с кремнием, образуя силицид MoSi_2 . В соляной и серной кислотах молибден несколько растворим лишь при 80-100°C. Азотная кислота, царская водка и перекись водорода медленно растворяют молибден на холоде, быстро – при нагревании. Хорошим растворителем молибдена служит смесь азотной и серной кислот. В холодных растворах щелочей он устойчив, но несколько корродирует при нагревании. Молибден легко вытесняет медь и серебро из растворов их солей. Бурно реагирует с Na_2O (600°C), N_2O_2 (240°C), Na_2SO_4 (430°C), Na_2CO_3 (950°C), взаимодействует при температуре выше 1600°C с тугоплавкими окислами Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , MgO , TiO_2 и ThO_2 .

Химические свойства молибдена иллюстрируются следующей схемой:



Молибден – разновалентный элемент, в природных соединениях встречается в виде шестивалентных соединений. Известны также соединения двух-, трех-, четырех- и пентавалентного молибдена. Многовалентность молибдена является следствием разноквантовости валентных электронов. Высокозарядность иона молибдена оказывает поляризующее действие и придает летучесть его галоидным соединениям. Асимметричность строения атомов молибдена ведет к легкости образования комплексов, гетерополисоединений с кремниевой, фосфорной, мышьяковой и другими кислотами, имеющими близкие к MoO_4^{2-} радиусы ионов. В этих соединениях молибден играет роль аддендов внутренней сферы в виде MoO_4^{2-} и $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ (Рипан Р., Четяну И., 1972).

4.3.7.2. Распространение молибдена в природе

Кларк молибдена в земной коре равен $1,5 \cdot 10^{-2} \%$, почвы – $3 \cdot 10^{-4}$, морской воды – $1 \cdot 10^{-7}$, растений – $2 \cdot 10^{-5}$, животных – $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \%$ (Виноградов А.П., 1952).

В природе молибден находится в виде дисульфидов, молибдатов, окислов и других соединений в различных рассеянных минералах. Общее число минералов молибдена 15, большая часть их образуется в биосфере. К наиболее важным минералам молибдена относятся молибденит MoS_2 , колюзит $(\text{Cu, Fe, Sn, Zn, Mo})_4 \cdot (\text{Sb, Te, As, S})_3$, молибдит MoO_3 , ильземанит $\text{MoO}_2 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, вульфенит PbMoO_4 , повелит CaMoO_4 , ферримолибдит $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, гиллагит $\text{Pb}(\text{Mo, W})\text{O}_4$, линдгрениит $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_2$, белонозит MgMoO_4 и патераит $(\text{Ca, Fe})\text{MoO}_4$. В виде примесей молибден входит в состав таких минералов как плагиоклаз, пироксен, олифин, сфен, циркон, магнетит, ильменит, гиперстен, роговая обманка. Кристаллохимия Mo^{4+} определяется размерами его радиуса, высокой плотностью заряда и в связи с этим сильными поляризационными свойствами. Он встречается в акцессорных минералах, таких, как циркон, сфен, магнетит, ильменит. Молибден способен изоморфно замещать Ti в TiO_2 ; в ильмените, магнетите: Fe^{2+} , Fe^{3+} , иногда Si^{4+} ($\text{MoO}_4^{2-} - \text{SiO}_4^{4-}$) и алюминий, но может образовывать и собственные минералы (Любимова И.Н., 1979; Зырин Н.Г., Малинина М.С., 1985).

В гипергенной зоне молибден встречается преимущественно в шестивалентном состоянии в виде молибдат-иона. В щелочной среде при дефиците кислорода молибден может присутствовать и в пентавалентном состоянии (Дорохова Е.Н., Сотникова С.И., 1973). По А.Е. Ферсману (1959), все элементы, имеющие валентность выше четырех, не сохраняются в природе в виде катионов, т. к. образуют с кислородом комплексные анионы. Эти комплексные анионы образуют с ионами, оказывающими высокое поляризующее действие, трудно растворимые соединения, которые слабо подвержены миграции. Состав молибдатов в общем виде изображают в виде формулы: $\text{Me}(\text{MoO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Малинина М.С., 1985). В качестве Me могут быть ионы Ca, Pb, реже Cu, Bi и Fe. В основе структур этих минералов лежат деформированные тетраэдры $(\text{MoO}_4)^{2+}$, которые близки по кристаллохимическим свойствам тетраэдрам WO_4^{2+} . По этой причине довольно часто встречаются изоморфные смеси молибдатов и вольфрамов. Молибден, как правило, связан с щелочными и плагиоклазовыми полевыми шпатами. По данным К.И. Лукашева (1964), около 80 % молибде-

на от общего количества его в почвообразующих породах находится в полевых шпатах. Согласно В.М. Прохорова (1970), молибдена меньше в калиевых полевых шпатах, в слюдах 3-16 %, в кварце 3-5 %.

Содержание молибдена в почвообразующих породах земной коры довольно постоянно, некоторое повышение наблюдается только в кислых изверженных породах и особенно в осадочных породах, богатых органическим веществом (табл. 31; Малинина М.С., 1985).

Таблица 31. Содержание молибдена в почвообразующих породах

Изверженные породы	Содержание, %	Осадочные породы	Содержание, %
Ультраосновные	$4 \cdot 10^{-5}$	Глинистые сланцы	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Основные	$1,4 \cdot 10^{-4}$	Песчаники	$1 \cdot 10^{-4}$
Средние	$9 \cdot 10^{-5}$	Серпентин	$1 \cdot 10^{-4}$
Андезиты	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Угли	$2 \cdot 10^{-2}$
Средний базальт	$1 \cdot 10^{-4}$	Нефть	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Средний гранит	$5 \cdot 10^{-5}$	Известняки	$0,5 \cdot 10^{-4}$
Кислые	$1,9 \cdot 10^{-4}$	Лессы	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Гранит	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Суглинистая морена	$2,9 \cdot 10^{-4}$

В магматических процессах молибден связан преимущественно с кислой магмой, с гранитоидами. В мантии его мало, в ультраосновных породах лишь $4 \cdot 10^{-5}$ %. Накопление молибдена связано с глубинными горячими водами, из которых он осаждается в форме молибденита MoS_2 , образуя гидротермальные месторождения. Важнейшим осадителем молибдена из вод служит H_2S . На земной поверхности, особенно в щелочных условиях, четырехвалентный молибден легко окисляется до молибдатов, многие из которых сравнительно растворимы. В ландшафтах сухого климата этот элемент легко мигрирует, накапливаясь при испарении в соленых озерах и солончаках. Во влажном климате, в кислых почвах он часто малоподвижен. В речных водах молибдена мало. Его концентрация здесь редко превышает 10^{-7} %. Поступая со стоком в океан, молибден частично накапливается в морской воде, частично осаждается, концентрируясь в глинистых илах, богатых органическим веществом и H_2S (Зеликман А.Н., 1974).

Валовое содержание молибдена в почвах колеблется от 0,2 до 36 мг/кг (Барбер С.А., 1988). В обзоре А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989) общее среднее содержание молибдена, рассчитанное для почв Земного шара, оценивается в 2,0 мг/кг. По данным А.П. Виноградова (1957), которому принадлежит первая обстоятельная сводка о миграции редких и рассеянных химических элементов в природе, содержание молибдена в почвах бывшего Советского Союза колеблется в пределах 1,5-12,0 мг/кг и в среднем составляет 2,6 мг/кг. В.В. Ковальский и Г.А. Андрианова (1970) показали, что в почвах таежно-лесной зоны Российской Федерации среднее содержание элемента равно 2,3 мг/кг, серых лесных почвах – 1,4, черноземах – 2,1 мг/кг. Согласно исследованиям В.А. Ковды, И.В. Якушевской и А.Н. Тюрюканова (1959), наиболее высоким средним содержанием молибдена отличаются черноземы,

бедны им каштановые и сероземы; промежуточное положение занимают красноземы и подзолистые почвы. Значительные колебания в содержании этого элемента наблюдаются для горных почв (табл. 32).

Таблица 32. Содержание валового молибдена в почвах России и стран ближнего зарубежья

Почвы	Содержание молибдена, мг/кг	
	среднее	пределы колебаний
Подзолистые	2,1	1,0–4,0
Серые лесные	2,5	1,7–4,0
Черноземы	4,6	0,7–8,6
Каштановые	1,1	0,2–2,0
Сероземы	1,3	0,7–2,0
Красноземы	2,6	0,9–4,0
Горные	4,0	0,5–12,0

По свидетельству Н.Г. Зырина (1968), в перегнойно-аккумулятивном горизонте почв Русской равнины средняя концентрация валового молибдена равна 1,77 мг/кг. В эталонном курском черноземе его содержится 2,8 мг/кг. Почвы Краснодарского края в среднем молибдена содержат 2,0 мг/кг. Картограмма содержания валового молибдена в почвах Краснодарского края приведена на рисунке 90 (Тонконоженко Е.В., 1969; 1973).



Рис. 90. Картограмма содержания валового молибдена в почвах, мг/кг

Черноземы равнинной части Краснодарского края сравнительно мало различаются по валовому количеству в них молибдена, поэтому большая часть степной зоны края выделена в одну группу с содержанием молибдена 1,6–2 мг/кг. Сюда включена почти вся зона малогумусных черноземов – от карбонатных до выщелоченных и слитых. Из предгорных и горных почв в эту группу включены серые лесостепные и горно-лесные, а также перегнойно-карбонатные выщелоченные почвы. В равнинной зоне менее 1,6 мг/кг молибдена установлено только в суглинистых долинных черноземах, слабогумусных черноземах и каштановых почвах Тамани, а также луговых и аллювиально-луговых суглинистых почвах. Из предгорной и горной зон в эту группу отнесены перегнойно-карбонатные и легкие горно-лесные серые почвы. В группу со средним содержанием молибдена 2,0–2,4 мг/кг выделены черноземы среднегумусные (тучные) и глинистые лугово-черноземные и луговые почвы долин рек Лабы, Белой, Кубани и дельты последней. Горная часть края с преимущественным распространением горно-лесных бурых почв выделена в группу со средним количеством молибдена 2,4–3,2 мг/кг. Часть территории Майкопского района (Республика Адыгея) со светло-серыми, серыми, темно-серыми, горно-лесными и лугово-черноземными почвами выделена в группу почв с содержанием молибдена более 3,2 (до 30) мг/кг. Такое количество молибдена здесь не является характерным для какого-либо вида почв, оно связано с обогащенностью почвообразующих пород этим элементом.

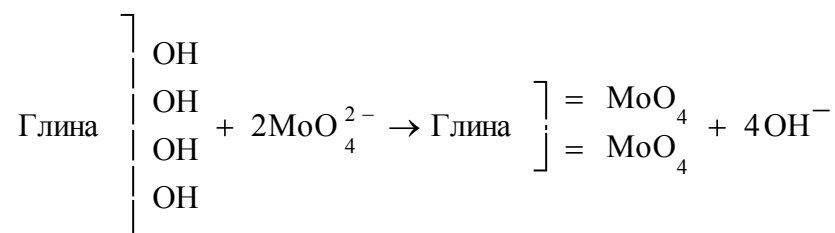
Различия в обеспеченности почв отдельных природных регионов молибденом обусловлены, прежде всего, разными запасами элемента в почвообразующих породах. Лишь иногда они выступают как следствие почвообразования, гидрогенной миграции солей и других гипергенных процессов. Содержание молибдена в почвах в значительной степени зависит от их гранулометрического состава. Наиболее бедны почвы легкого гранулометрического состава – песчаные и супесчаные. Глинистые и суглинистые почвы, как правило, богаче этим элементом. Отмечено также, что более плодородные окультуренные почвы содержат больше молибдена, чем неокультуренные. Низким содержанием элемента отличаются также почвы, сформировавшиеся на серпентинитах (Каталымов М.В., 1965; Возбуцкая А.Е., 1968).

В процессе почвообразования происходит биогенная аккумуляция молибдена в перегнойно-аккумулятивном горизонте. При подзолообразовании наряду с биогенным накоплением идет частичная миграция микроэлемента из верхней части профиля в нижнюю. В сильноподзоленных почвах повышенное количество молибдена содержится в перегнойно-аккумулятивном и иллювиальном горизонтах. Расположенный между ними элювиальный горизонт, как правило, беден этим элементом. Ю.И. Добрицкая (1967), рассматривая баланс перемещений молибдена в дерново-подзолистых почвах, пришла к выводу, что вынос элемента здесь преобладает над аккумуляцией.

По интенсивности миграции по почвенному профилю молибден занимает пятое место в ряду в порядке уменьшения: I, Sr, Ni, Ga, Mo, V, Be, Co, Cr, B, Ba, Zr, а по величине коэффициента водной миграции – третье после иода и серебра: I, Ag, Mo, Pb, Co, Mn, V, Ti (Рабинович И.З., Пилипенко А.Д., 1981).

Биогенное накопление в перегнойно-аккумулятивном горизонте А.П. Виноградов (1957) объясняет фиксацией молибдена органическим веществом почвы, а повышенное количество элемента в иллювиальном горизонте – большим содержанием илистых частиц и способностью присутствующих здесь окислов железа и алюминия прочно закреплять мигрирующий сверху молибдат-ион.

Возможность энергетического поглощения молибдена окислами железа и алюминия впервые экспериментально была установлена в 1957 г. Л. Джонсом. Подобно фосфат-ионам, молибден сорбируется на глинистых минералах и гидроокислах железа и алюминия. Поглощение молибдат-ионов глинистыми минералами идет с подщелачиванием среды по следующей схеме (И.Н. Любимова И.Н., 1979):



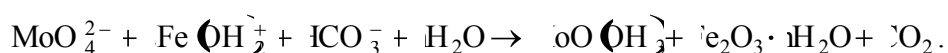
Обменная сорбция молибдена глинами может происходить и в виде иона $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}^-$. Количество сорбированных молибдат-ионов и прочность сорбций зависят от реакции среды. Связь между рН раствора и количеством сорбированного молибдена выражается кривой, близкой к параболе, с максимумом адсорбции при рН 4-5 (Любимова И.Н., 1979).

Процессы сорбции на гидроокиси железа и алюминия протекают по той же схеме, что и обмен на глинистых минералах. В результате обмена на поверхности гидроокислов железа и алюминия образуются соединения молибдата железа следующего состава: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_4$. Процесс осаждения молибдена железом и алюминием в большинстве случаев происходит за счет обмена на ион OH^- . Отношение $\text{Mo} : \text{Al}$ постоянно и соответствует формуле $2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]_2 \cdot \text{MoO}_4$. Наименьшая растворимость молибдата алюминия наблюдается при рН 2,7. Поэтому сильноокислые почвы, имеющие большое количество активных соединений железа, должны прочно фиксировать молибден; слабоокислые поглощают его с образованием соединений с гидроксидами алюминия. Поглощенные молибдат-ионы находятся в ионогенном слое мицеллы коллоидов гидроокиси железа и алюминия, откуда они могут вытесняться другими ионами, такими, как фосфаты. В почвах возможна необменная фиксация молибдена гидроокислами железа и алюминия с образованием внутрикоординационных цепочечных комплексов. Более энергичное поглощение молибдена идет на свежесоздаваемых гидроокислах. При растворении молибденсодержащих гидроокислов железа наблюдается тесная корреляционная связь между количеством молибдена и железа, переходящих в раствор, что подтверждает предполагаемую связь молибдена с гидроокислами железа (Симаков В.Н., Туев Н.А., 1965; Туев Н.А., 1967).

По данным И.М. Голубева (1968), в почве основная масса молибдена сорбируется на полутораокислах железа и алюминия; лишь всего около

2 % фиксируется на глинистых минералах. Это подтверждается: 1) прямой зависимостью содержания валового, химически связанного молибдена и Fe₂O₃; 2) тем, что на долю железа приходится около 70 % валового молибдена; 3) близким совпадением растворимости почвенного молибдена с растворимостью природных молибденсодержащих гидроксидов железа в зависимости от pH.

По данным М.С. Малининой (1985), с повышением pH молибден делается легкоподвижным и быстро выщелачивается из верхних горизонтов почв. Миграция молибдена возможна путем диффузии и передвижения с почвенным раствором. Характер миграции элемента зависит от содержания его подвижных соединений в почве. Передвижения молибдена за счет диффузии преобладают, когда его концентрация в насыщенном растворе меньше 0,004 мкг/мл. Миграция молибдена происходит, когда его концентрация в почвенном растворе превышает эту величину. По исследованиям Е.Н. Дороховой и С.И. Сотниковой (1973), в условиях восстановленной среды и щелочной реакции почвенного раствора соединения молибдена могут выпадать в осадок:



Молибден способен взаимодействовать не только с минеральными компонентами, но и с органическим веществом почвы (Виноградов А.П., 1957). Он адсорбируется коллоидальными продуктами разложения растительного материала в интервале pH от 1 до 4, с максимальным поглощением при pH 1,5, и гумусовыми веществами почв в более широком интервале pH – от 1,5 до 6,5.

Молибден может образовать прочные связи с соединениями, содержащими гидроксильные группы. Он в силу своих химических свойств склонен к комплексообразованию и может вступать в реакции с простыми и сложными органическими соединениями, что экспериментально подтверждено О.М. Манской и Т.В. Дроздовой (1959). Комплексообразование молибденовой кислоты с винной, лимонной, щавелевой и другими карбоновыми кислотами происходит за счет кислородного атома по типу гетерополикислот, а также по типу комплексов молибдена с фенолами. Все органические оксисоединения, содержащие гидроксильную группу (ОН) в ортоположении, – спирты, фенолы, оксикислоты и другие многоосновные кислоты, способны образовывать с молибденом водорастворимые комплексы, а с металлами, катионами и аминами давать нерастворимые соли. Как показал О. Силади (1967), гуминовые кислоты непосредственно не могут связывать анионы путем адсорбции. Процессам адсорбции вначале должно предшествовать восстановление MoO₄²⁻ в пятивалентный молибден, который в виде катиона легко уже связывается с гуминовой кислотой.

По Н.А. Туеву (1967), образование молибденфульватных комплексов идет по типу образования гетерополикислот. Процессы образования этих комплексов в почве протекают менее энергично, чем молибденгуматных, что, по мнению автора, связано с менее выгодной пространственной ориентацией карбонильных групп в молекуле фульвокислоты, при переходе ее в димеризованное состояние по сравнению с гуминовой. Закрепление молибдена органическим

веществом почв может происходить только при рН 1-2, а при рН 5-7 в присутствии гумусовых веществ остается в растворе (Степанова М.Д., 1974). Необходимо отметить, что доля молибдена, связанного с органическим веществом почвы, в целом незначительна. По данным И.Н. Любимовой (1979), с органическим веществом почв связано от 1,5 % молибдена в красноземах до 4,0 % – в черноземах и окультуренных дерново-подзолистых почвах, причем с гуминовыми кислотами связано 1,2-4,0 %, с фракцией свободных фульвокислот – 0,1-0,6 %. В почвах с нейтральной реакцией практически весь молибден связан с первой группой гумусовых веществ.

Говоря о существовании в принципе биогенной аккумуляции молибдена в почве, необходимо заметить, что это явление обнаруживается не всегда. «Пожалуй, точнее будет сказать, – пишет В.Б. Ильин (1973), – что не всегда наблюдаемое превышение количества микроэлемента в перегнойно-аккумулятивном горизонте над его содержанием в материнской породе статистически доказано».

Молибден в почве находится в разных соединениях, которые обладают различной подвижностью и неодинаковой доступностью для растений. И.Н. Любимова (1979) различает в почве: 1) легкорастворимые и обменные формы молибдена; 2) соединения молибдена с органическим веществом; 3) молибден, связанный с полуторными окислами и глинистыми минералами. С.А. Барбер (1988) разделяет весь молибден почвы на: 1) минеральный; 2) органический; 3) адсорбированный и 4) растворимый. Е. Davis (1958) также выделяет четыре фракции молибдена. В первую фракцию объединены атомы элемента, удерживаемые в кристаллической решетке первичных и вторичных минералов. Они мало подвижны и практически не доступны для растений. Во вторую фракцию включен адсорбированный тонкодисперсными частицами почвы анион MoO_4^{2-} молибденовой кислоты. Благодаря реакциям обмена, протекающим на поверхности частиц, анион MoO_4^{2-} может обладать определенной подвижностью, и, как считает автор, он условно доступен для растений. В третью фракцию входят атомы элемента, находящиеся в органическом веществе почвы. В процессе минерализации органических соединений молибден становится подвижным и доступным растениям. В четвертую фракцию отнесен водорастворимый молибден, самый мобильный и хорошо усвояемый растениями. J. Amin и Н.Е. Joham (1958) выделяют три фракции молибдена: 1) водорастворимый; 2) растворимый в NH_4OH , или легко склонный к комплексообразованию и 3) молибден, способный к окислению. В первую фракцию отнесены растворимые соли, во вторую – окиси (MoO_3), в третью – восстановленные окиси (Mo_2O_5 , MoO_2). По их данным, превращения молибдена в почве происходят по циклу, имеющему обратный ход (рис. 91):

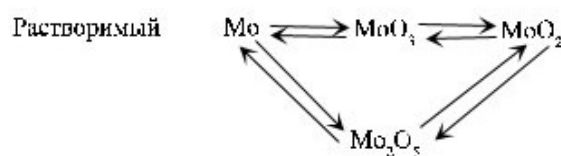


Рис. 91. Трансформация молибдена в почве

Из приведенной схемы следует, что окислительные процессы в почвах способствуют большей доступности молибдена и, наоборот, восстановительные реакции делают его малодоступным. Авторы указывают, что восполнение растворимого элемента осуществляется за счет превращений в системе трехокись молибдена MoO_3 –солевая форма. В кислом интервале рН такая реакция идет в сторону образования MoO_3 , в щелочном – увеличения содержания растворимых солей элемента. Такая трактовка превращений молибдена в почве, по мнению В.Б. Ильина (1973), подтверждается исследователями и не вызывает сомнений. Свою позицию он подкрепляет тем, что в почве при щелочной обстановке микроэлемент становится весьма подвижным, тогда как в кислой среде он обладает слабой мобильностью. Это нашло отражение и в практике применения молибденовых удобрений в земледелии. На кислых почвах, часто испытывающих молибденовую недостаточность, микроудобрения предпочитают использовать для предпосевной обработки семян. При их непосредственном внесении в почву с кислой реакцией, молибден удобрения быстро переходит в малоподвижное состояние (Ивченко В.И., 1984).

Формы соединений, подвижность и миграция молибдена в почве определяются: 1) содержанием и характером соединений их в почвообразующих породах; 2) составом и условиями формирования почвы, содержания в ней глинистых минералов, свободных полутораокисей алюминия, железа, реакции среды, водного и окислительно-восстановительного режимов; 3) равновесием между органическими и минеральными соединениями элементов в системе твердая фаза–почвенный раствор; 4) круговорота в системе почва–растение.

Извлечение подвижных соединений молибдена из почв производят различными вытяжками, от кислотных до щелочных с прибавлением комплексообразователей и без них. Для извлечения соединений молибдена с органическим веществом используют 0,1 н. NaOH ; 0,5 н. H_2SO_4 и 1 н. HCl вытяжки. Молибден, связанный с полуторными окислами и глинистыми минералами, извлекают из почвы вытяжкой Тамма. Вытяжка 1 н. NH_4Cl (рН=3,25) извлекает водо- и легкорастворимые формы (MoO_4^{2-}) и показывает возможность перехода их из твердой фазы в почвенный раствор (Любимова И.Н., 1979). Для определения содержания подвижного молибдена в почвах в настоящее время чаще всего применяется метод Грига. Метод основан на извлечении молибдена из почвы при помощи оксалатного раствора при рН 3,3, содержащего оксалат аммония и щавелевую кислоту.

Растениям наиболее легко доступна оксалатнорастворимая форма молибдена, которая в среднем составляет 20 % валового содержания. На долю этой формы в перегнойно-аккумулятивном горизонте почв Русской равнины приходится примерно 10 % (Зырин Н.Г., 1968). От 10 до 15 % общего запаса молибдена приходится на оксалатнорастворимую фракцию в почвах Белоруссии (Лупинович И.С., 1965). В некоторых торфяных низинных почвах Латвии практически весь молибден представлен подвижной фракцией (Иванова Н.Н., 1959). В оксалатную вытяжку переходит примерно 5-10 % его валового запаса в большинстве почв Краснодарского края (Тонконоженко Е.В., 1973). В таблице 33 приведены результаты определения содержания оксалатнорастворимого молибдена в почвах бывшего СССР (Малинина М.С., 1985).

Таблица 33. Содержание подвижного молибдена в почвах России и стран ближнего зарубежья

Почвы	Содержание, мг/кг
Дерново-подзолистые	0,07–0,15
Дерново-глеевые	следы–0,97
Торфяно-болотные	0,15
Черноземы	0,02–0,34
Каштановые	0–0,02
Бурые	0,06–0,12
Сероземные	0,03–0,15
Красноземы	0,06–0,07
Желтоземы	0,03–0,07
Солонцы и солончаки	0,41
Горные	0,22

В почвах Краснодарского края содержание подвижного молибдена колеблется от 0,08 до 0,66 мг/кг (Сергеева Н.Г., 1966). По данным Е.В. Тонконоженко (1969), в почвенном растворе большинства почв края содержится всего лишь 0,003–0,33 мг/кг, т. е. на порядок меньше.

На рисунке 92 показана картограмма содержания подвижного молибдена в почвах Краснодарского края (Тонконоженко Е.В., 1973). В первую группу с количеством молибдена менее 0,12 мг/кг автором выделены легкие долинныи черноземы. В группу с содержанием молибдена 0,12–1,16 мг/кг отнесены черноземы малогумусные выщелоченные и слабовыщелоченные, черноземы слабогумусные, каштановые почвы, луговые и аллювиально-луговые суглинистые. Из горных и предгорных почв в эту группу входят перегнойно-карбонатные выщелоченные и суглинистые серые лесные. Черноземы малогумусные карбонатные, слитые, среднегумусные, горно-лесные и лесостепные серые, а также перегнойно-карбонатные почвы, глинистые и тяжелосуглинистые имеют молибдена в среднем 0,16–0,20 мг/кг. В группу со средним содержанием молибдена 0,20–0,28 мг/кг выделены горно-лесные бурые и лугово-черноземные почвы. Светло-серые, серые, темно-серые горно-лесные и лугово-черноземные глинистые почвы части территории Майкопского района имеют доступного молибдена более 0,28 мг/кг.

Подвижность молибдена в почвах и его доступность растениям определяются рядом факторов. R.F. Follett и S.A. Barber (1967) рассматривают концентрацию молибдена в почвенном растворе как функцию равновесия с молибденсодержащими минералами и считают, что в почве могут существовать разные формы растворимых молибдатов. Наиболее важными регуляторами содержания микроэлемента являются следующие равновесные системы:



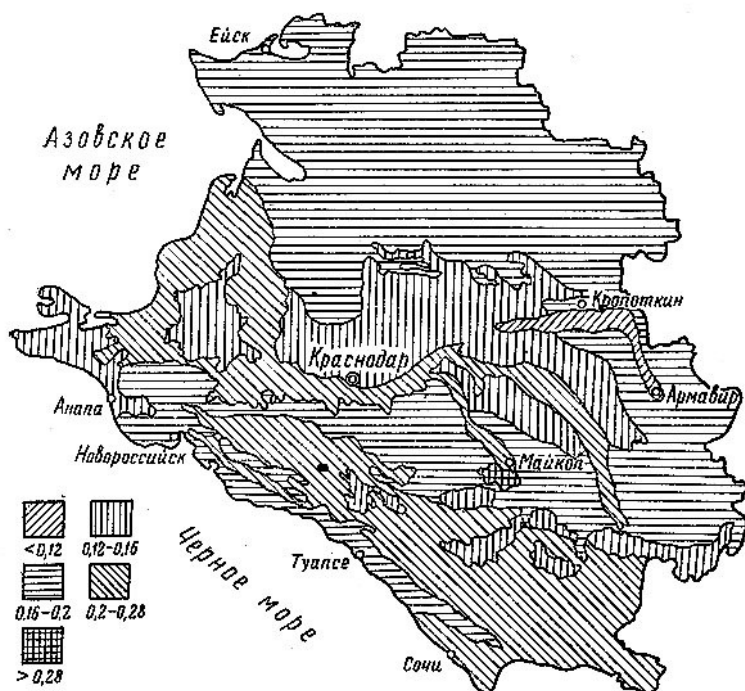


Рис. 92. Картограмма содержания подвижного молибдена в почвах, мг/кг

Сдвиг равновесия в сторону образования гидратов окисей полупереходных элементов способствует соосаждению молибдена. В системе $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$, которую следует рассматривать как карбонатно-бикарбонатную буферную, важное значение, по мнению А.П. Виноградова (1957), имеет парциальное давление CO_2 . Увеличение давления в почвенном растворе способствует образованию растворимых бикарбонатов, в т. ч. и молибдена, тогда как его уменьшение ведет к формированию труднорастворимых карбонатов, в т. ч. и молибдена, которые выпадают из раствора. Согласно исследованиям В.Б. Ильина (1973), в регулировании концентрации микроэлемента в почвенном растворе большое значение имеет активность ионов H^+ и OH^- , поскольку появление той или иной формы молибдена будет зависеть от величины рН. Изучение влияния рН на формы молибдена в разбавленных растворах показало, что при рН, равном 5 и выше, преобладает форма MoO_4^{2-} , при рН 4,5-2,5 наряду с MoO_4^{2-} присутствуют HMoO_4^- и H_2MoO_4 , при рН 2,5-1,0 господствует H_2MoO_4 и наконец при рН, равном 1, H_2MoO_4 исчезает и появляются катионные формы. Принимая во внимание, что большинство почв имеют $\text{pH} > 5$, можно считать, что в педосфере анионная форма микроэлемента MoO_4^{2-} является преобладающей.

В.И. Ивченко (1984) к факторам, увеличивающим подвижность в почве и доступность растениям молибдена, относит увеличение концентрации в почвенном растворе анионов OH^- , PO_4^{3-} , COOH^- (наблюдается при внесении извести CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 и фосфорных удобрений) и минерали-

зацию органического вещества почвы. К факторам, уменьшающим подвижность в почве и доступность растениям молибдена, он относит увеличение концентрации ионов H^+ ; обогащение почвы $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$; внесение физиологически кислых минеральных удобрений без сочетания с известью; закрепление молибдена гуминовыми кислотами почвы. Дефицит молибдена в почве может создаться при внесении серных удобрений (Буркин И.А., 1968). Причина отрицательного влияния сульфатов, возможно, заключается в их подкисляющем действии на почву. К.К. Бергер и П.Ф. Пратт (1965) это влияние связывают с конкуренцией за место поглощения на корнях двух ионов, т. е. MoO_4^{2-} и SO_4^{2-} , имеющих одинаковую величину и несущих одинаковые заряды.

На подвижность молибдена существенное влияние оказывают и окислительно-восстановительные процессы. Высокая степень увлажнения почвы приводит к уменьшению содержания в ней подвижного молибдена, в результате более интенсивного развития восстановительных процессов. Так, по данным М.И. Корсуновой и А. Джейнал (1988), затопление почвы снизило содержание молибдена с 0,12 до 0,03 мг/кг.

Концентрация молибдена в грунтовых и поверхностных водах чаще всего колеблется от следовых количеств до 0,2 мг/кг (Ильин В.Б., 1985). В природных водах Краснодарского края его содержится в среднем 1,9-2,2 мкг/л (Тонконоженко Е.В., 1973).

4.3.7.3. Значение молибдена в жизни растений

Впервые в 1900 г. М.Е. Демерсей обнаружил молибден в растениях. Первые точные количественные данные о содержании его в растениях были получены в 1931 г. Х. Тер-Мойленом. Количество молибдена в растениях колеблется от 0,2 до 8,0 мг/кг сухого вещества. В большинстве растений, произрастающих на Кубани, его содержится в пределах 0,19-3,48 мг/кг сухого вещества. Потребление молибдена растениями, в первую очередь, зависит от количества доступных его форм в почве. Чем беднее почва этим элементом, тем меньше его накапливается в растениях (Андерсон А., 1958; Буркин И.А., 1968). С увеличением количества подвижных форм молибдена в почве все в большей степени начинают проявляться биологические особенности растений в поглощении, а в связи с этим, и в его накоплении. На одних и тех же почвах бобовые накапливают в тканях больше молибдена, чем растения из других ботанических семейств. Повышенная потребность в молибдене у бобовых культур объясняется участием этого элемента в биохимических процессах, связанных с фиксацией молекулярного азота клубеньковыми бактериями (Журовская В.Я., 1979).

Большая часть поступившего в растения молибдена находится в надземной части, в корнях остается всего $1/3-1/10$ часть (Муравин Э.А., Собачкин А.А., 1966). Больше этого элемента в листьях и репродуктивных органах, меньше – в стеблях. Распределение по стеблю и увеличение его содержания идет в направлении снизу вверх. В листьях молибден сосредоточен в большей степени в тканях мякоти и значительно меньше в жилках и около них. С ростом растений относительное содержание молибдена в листьях постепенно уменьшается. В литературе имеются сведения о лока-

лизации молибдена в отдельных органоидах клетки. Проведенные в этом плане исследования П.А. Власюка (1968) показали, что наибольшее количество молибдена сосредотачивается в цитоплазматической жидкости, хлоропластах, клеточных стенках и ядрах. По данным автора, его распределение в клеточных структурах изменяется в онтогенезе растений – с возрастом увеличивается концентрация в клеточных стенках и ядрах и снижается в цитоплазме, хлоропластах и митохондриях. Дефицит, оптимум и избыток молибдена в растениях составляют соответственно 0,1-0,3, 0,4-9,0 и 10,0-50,0 мг/кг сухого вещества.

Одним из первых исследователей, обративших внимание на молибден, как удобрение, был Ф.В. Чириков (1914). Им установлено положительное влияние молибдена на продуктивность растений. Несколько позже такие же результаты были получены и К.А. Дмитриевым (1938). Несмотря на положительные результаты, вышеупомянутые авторы рассматривали молибден как стимулятор роста растений. Необходимость этого элемента для роста и развития растений была установлена в 1938 г. Д.И. Арноном и П.Р. Стоутом.

Молибден поступает в растения в виде молибдат-аниона или хелатных соединений. Его поглощение и транспорт являются активными энергозависимыми процессами, осуществляемыми против градиента концентрации (Львов Н.П., 1989). В растениях выделено три молибденсодержащих фермента: нитратредуктаза, ксантиндегидрогеназа и формиатдегидрогеназа. Помимо названных ферментов он входит в состав нитрогеназы, принимающей активное участие в восстановлении молекулярного азота микроорганизмами (Школьник М.Я., 1974). Кроме того, молибден оказывает положительное влияние на активность ферментов малатдегидрогеназы и сукцинатдегидрогеназы (Ягодин Б.А., 1985). Биохимические функции молибдена связаны с восстановлением нитратов до аммиака и биосинтезом аминокислот, фиксацией молекулярного азота свободноживущими микроорганизмами и клубеньковыми бактериями в симбиозе с бобовыми культурами, с биосинтезом нуклеиновых кислот и белков. Совершенно очевидно, что все эти вопросы взаимосвязаны. Так, известно, что процесс восстановления нитратов связан с биосинтезом аминокислот и белков. Молекулярный азот, который восстанавливается до аммиака, также используется на построение белков и других азотсодержащих соединений у микроорганизмов и высших растений.

В реакциях азотного обмена молибден действует совместно с фосфором, калием, марганцем, медью, железом и кобальтом (табл. 34; Пейве Я.В., 1969). Окислительно-восстановительный механизм, связанный с переносом электронов, для всех этих реакций сходен. Молибден всюду является основным микроэлементом, связанным с флавиннуклеотидами. При этом в начале цепи переноса водорода и электронов дегидрогеназы, содержащие НАД и НАДФ, отнимают водород и электроны непосредственно от окисляемого вещества и переносят их на ФАД. Дальше по цепи электроны передаются на молибден и другие микроэлементы переменной валентности и через них на восстанавливаемые вещества: нитраты, нитриты, гидроксилламин, молекулярный азот (Пейве Я.В., 1969).

Таблица 34. Роль молибдена и других микроэлементов в реакциях азотного обмена

Ферменты и катализируемые реакции	Схема переноса электронов и водорода с участием микроэлементов (в одном направлении)
Нитратредуктаза : $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$	$\text{НАД} \cdot \text{H}_2 \xrightarrow{e^-} \text{ФАД} \xrightarrow{e^-} \text{Mo, Cu} \xrightarrow{e^-} \text{NO}_3^-$
Нитратредуктаза : $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{OH}$	$\text{НАД} \cdot \text{H}_2 \xrightarrow{e^-} \text{ФАД} \xrightarrow{e^-} \text{Mo, Cu, Mn} \xrightarrow{e^-} \text{NO}_2^-$
Гидроксиламинредуктаза : $\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_3$	$\text{НАД} \cdot \text{H}_2 \xrightarrow{e^-} \text{ФАД} \xrightarrow{e^-} \text{Mo, Mn} \xrightarrow{e^-} \text{H}_2\text{OH}$
Ксантинооксидаза:	
ксантин, гипоксантин } \rightarrow ючевая кислота	$\begin{array}{c} \text{ксантин,} \\ \text{гипоксантин} \end{array} \xrightarrow{e^-} \text{Mo} \xrightarrow{6+e^-} \text{ФАД} \xrightarrow{e^-} \text{Fe}^{3+}$ $\downarrow e^-$
	O ₂ , хиноны, нитраты, цитохром
Гидрогеназа : $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+$	$\text{H}_2 \xrightarrow{e^-} \text{редоксин} \text{Mo, Fe} \xrightarrow{e^-} \text{многие акцепторы}$
Комплекс оксидоредуктаз : $\text{N}_2 \rightarrow \text{H}_3$	$\text{НАД} \cdot \text{H}_2 \xrightarrow{e^-} \text{ФАД} \xrightarrow{e^-} \text{Mo} \xrightarrow{e^-} \text{редоксин}$ $\text{син} \text{In, Fe} \xrightarrow{e^-} \text{H}_2$

Исключительное действие молибден оказывает на образование и содержание аскорбиновой кислоты в растениях (Буркин И.А., 1968). Он, изменяя свою валентность, участвует в окислительно-восстановительных реакциях и является важным звеном в цепи переноса электронов от окисляемого субстрата к веществу, которое восстанавливается. Молибдат-ионы могут выступать в роли регуляторов биологических реакций за счет изменения стехиометрии и окружения реагирующих молекул, вызванного локальными изменениями pH среды (Иванченко В.И., 1980; Власюк П.А., Жидков В.А., Ивченко В.И., 1983).

Молибден в клетках растений вступает во взаимодействие с фосфором и оказывает положительное влияние на биосинтез нуклеиновых кислот. Он действует на реакции обмена информационной РНК, катализируемые соответствующими ферментами (РНК-полимеразой и полинуклеотидфосфорилазой). Молибден при этом реагирует с фосфором нуклеотидов, а также взаимодействует с рибосомами, которые непосредственно осуществляют биосинтез белка при участии иРНК и активированных аминокислот. Активирование аминокислот осуществляется в реакциях, включающих АТФ. В процессе биосинтеза белков молибден взаимодействует не только с фосфором, но и с магнием и калием (Авдонин Н.С., Арес И.П., 1966).

Молибден оказывает ингибирующее воздействие на кислую фосфатазу, тем самым предохраняя фосфорилированные соединения от преждевременного гидролиза (Ивченко В.И., 1980). При молибденовой недостаточности в тканях растений увеличивается содержание минерального фосфора и уменьшается количество фосфорорганических компонентов, в т. ч. энергоемких – нуклеозидди- и трифосфатов (Ивченко В.И., Тернав-

ский А.Н., 1976). Молибден, образуя комплексы с АТФ, способствует нуклеиновому обмену. Он выполняет защитную реакцию в отношении токсичного влияния на растения подвижного алюминия (Ратнер Е.И., Акимочкина Т.А., 1968). Молибден усиливает поступление азота в растения и ускоряет синтез амидов, аминокислот и белков. Способствуя синтезу белков и повышая их устойчивость, он увеличивает содержание хлорофилла в листьях, тем самым усиливает интенсивность фотосинтеза. Молибден оказывает влияние на поглощение растениями элементов минерального питания: способствует поглощению фосфора, калия, марганца и подавлению – железа, серы (Собачкина Л.Н., 1965). Установлено положительное влияние молибдена на морозостойкость и засухоустойчивость растений (Володько И.К., 1983).

При недостатке молибдена в питательной среде в листьях накапливаются нитраты, а содержание в них аминокислот, амидов и протеина снижается. Растения при этом выглядят слаборазвитыми и имеют бледно-желтую окраску. Визуальными признаками молибденового голодания у риса служит бледно-зеленая окраска листьев и резкое торможение роста растений.

Симптомы избытка молибдена у злаков: хлороз листьев, угнетение роста корней, слабое кущение. Отрицательное действие микроэлемента на растения риса начинает проявляться при содержании в почве более 5 мг/кг подвижного молибдена (Имоно М., Китагиси У., 1962).

4.3.7.4. Молибден в организме человека и животных

Молибден относится к металлам жизни, является одним из важнейших биоэлементов. Его особенное положение было отмечено 25 лет назад Ф. Крином и Л. Орилом (цит. по: Книжнику А.З., Берлянду А.С., Ершовой Ю.А., 2000). Эти ученые выдвинули гипотезу, что возникновение жизни на Земле происходило не эволюционным путем, а она занесена неведомой цивилизацией из космоса с молибденовых звезд, где жизнь существовала задолго до нас.

В биохимических процессах молибден участвует в степенях окисления V и VI. В этом состоянии он создает устойчивые оксоформы: $[\text{MoO}(\text{оксалат})(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_2]^{2-}$ или $[\text{MoO}_3(\text{OH})_2]$ и, видимо, поэтому входит в состав ферментов, обеспечивающих перенос оксогрупп. В крови преобладает шестивалентный молибден; если лигандом будет кислород, то образуются устойчивые изополимолибдат-ионы: MoO_4^{2-} , MoO_7^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$. Избыточное содержание молибдена в пище нарушает метаболизм Ca^{2+} и PO_4^{3-} , вызывая остеопорозы. Возможно, происходит связывание MoO_4^{2-} и PO_4^{3-} в фосфорномолибденовые комплексы состава $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{P}_2\text{Mo}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$. Такие комплексы можно рассматривать как кислотные остатки гетерополимолибденовых кислот. С кальцием эти остатки дают нерастворимые кристаллики. По мнению А.З. Книжника, А.С. Берлянда и Ю.А. Ершова (2000), эти кристаллики инициируют отложение солей мочевой кислоты и вызывают заболевание подагрой. Кроме кислородных комплексов молибден образует галогенидные (Hal^-), тиоцианатные (NCS^-) и цианидные (CN^-) комплексы. Молибден входит в состав различных ферментов в организме человека: альдегидогидроксидазы,

ксантиндегидрогеназы, ксантиноксидазы. Ксантиноксидаза катализирует окисление ксантина и других пуринов, а также альдегидов.

Среднее содержание молибдена в крови здоровых людей, по данным Дж. Эмсли (1993), составляет 0,001 мг/л, и распределяется он поровну между эритроцитами и плазмой. Концентрация молибдена в печени составляет $(8-60) \cdot 10^{-4}$ % массы сухой ткани (Черных Н.А., Овчаренко М.М., 2002). Потребление молибдена с продуктами питания 0,1-0,3 мг/сут. Дефицит молибдена вызывает уменьшение активности ксантиноксидазы в тканях (Книжник А.З., Берлянд А.С, Ершов Ю.А., 2000).

4.3.8. Селен

Биологическая роль селена оказалась намного значительнее, чем считали прежде. Но она, эта роль, как и прежде, неоднородная: на одной и той же «сцене» – в живом организме – элемент № 34 может выступать и как «герой», и как «злодей».

В.В. Станцо, 1977

4.3.8.1. Химия и история открытия селена

Селен – химический элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 34 и атомной массой 78,96; преимущественно неметалл. В природе встречаются шесть стабильных изотопов селена: ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se и ^{82}Se , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 0,9; 9,2; 7,6; 23,7; 49,8 и 8,8 %. Кроме того, известны 16 радиоактивных изотопов селена, наиболее изученными из них являются ^{70}Se , $^{73\text{m}}\text{Se}$, ^{73}Se , ^{75}Se , ^{79}Se , $^{81\text{m}}\text{Se}$, ^{81}Se и ^{83}Se , имеющие период полураспада соответственно 41 мин, 39 мин, 7,15 ч, 119,8 сут., 65000 лет, 57,25 мин, 18,5 мин и 22,5 мин.

Электронная структура атома селена: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$; атомный радиус 215,2, ионный: Se^{4+} – 69, Se^{2-} – 191, ковалентный – 117, вандерваальсов – 200 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,55, по Олпреду 2,48; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 6,95, по Клементи 8,29, по Фрезе-Фишеру 9,96 (Эмсли Дж., 1993).

Селен относится к тем элементам, которые попадались исследователям задолго до своего открытия, но не могли быть открыты, т. к. были замаскированы присутствием других, сходных с ним элементов. Так и селен проскальзывал незаметно на фоне серы и теллура. И только в 1817 г. этот элемент удалось обнаружить. Это сделал авторитетнейший химик своего времени И.Я. Берцелиус. Сохранился рассказ самого ученого о том, как произошло это открытие: «Я исследовал в содружестве с Готлибом Ганом метод, который применяют для производства серной кислоты в Грипсхольме. Мы обнаружили в серной кислоте осадок, частью красный, частью светло-коричневый. Этот осадок, опробованный с помощью паяльной трубки, издавал слабый речный запах и образовывал свинцовый королек. Согласно Клапроту, такой запах служит указанием на присутствие теллура. Ган заметил при этом, что на руднике в Фалуне, где собирается сера, необходимая для производства кислоты, также осуществляется

подобный запах, указывающий на присутствие теллура. Любопытство, вызванное надеждой обнаружить в этом коричневом осадке новый редкий металл, заставило меня исследовать осадок. Приняв намерение отделить теллур, я не смог, однако, открыть в осадке никакого теллура. Тогда я собрал все, что образовалось при получении серной кислоты путем сжигания фалюнской серы за несколько месяцев, и подверг полученный в большом количестве осадок обстоятельному исследованию. Я нашел, что масса (т. е. осадок) содержит до сих пор неизвестный металл, очень похожий по своим свойствам на теллур. В соответствии с этой аналогией я назвал новое тело селеном (Selenium) от греческого $\sigma\epsilon\lambda\ \acute{\eta}\nu\eta$ (Луна), т. к. теллур назван по имени Tellus – нашей планеты».

Как Луна – спутник Земли, так и селен – спутник теллура. Позже И.Я. Берцелиус исследовал химические свойства селена и в 1818 г. в журнале «*Annales de chimie et de physique*» опубликовал статью под названием «Исследование нового минерального тела, найденного в сере, добываемой в Фалюне» (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

По строению атома селен во многом подобен сере. Оба элемента находятся в подгруппе кислорода периодической системы Д.И. Менделеева. Сера и селен имеют аналогичное строение внешних электронных оболочек. Электронные оболочки селена – К, L, M и N – имеют соответственно 2, 8, 18 и 6 электронов. Последняя электронная группа обоих элементов включает по шесть электронов, что обуславливает металловидные свойства серы и селена. В *p*-подгруппе у них находится по два неспаренных электрона, определяющих четную и одинаковую валентность. Появление у селена новых электронных групп влечет изменение свойств: по сравнению с серой у селена наблюдается увеличение заряда атома, атомной массы, ионных и ковалентных радиусов и уменьшение энергии, необходимой на отрыв внешних электронов, в связи с чем снижаются потенциалы ионизации и электроотрицательность (Кудрявцев А.А., 1968). Для селена и серы характерна способность менять состав и строение молекулы с изменением внешних условий. При температуре около 900°C пары селена состоят в основном из молекул типа Se_2 и Se_6 , при температуре ниже 500°C появляется небольшое количество молекул Se_8 . При температуре около 1000°C образуются одноатомные молекулы. Легкая изменчивость молекулы селена является причиной существования аллотропных модификаций элемента: моноклинной, гексагональной и аморфной (Синдеева Н.Д., 1959). Все модификации селена обладают фотоэлектрическими свойствами. На воздухе селен устойчив; кислород, вода, соляная и разбавленная серная кислоты на него не действуют, хорошо растворим в концентрированной азотной кислоте и царской водке, в щелочах растворяется с окислением. Селен в соединениях имеет степени окисления –2, +2, +4, +6. Энергия ионизации $\text{Se}^0 \rightarrow \text{Se}^{1+} \rightarrow \text{Se}^{2+} \rightarrow \text{Se}^{3+}$ составляет соответственно 0,75; 21,5; 32,0 эВ.

С кислородом селен образует ряд окислов: SeO , Se_2O_5 , SeO_2 , SeO_3 . Два последних являются ангидридами селенистой H_2SeO_3 и селеновой H_2SeO_4 кислот. Наиболее устойчив SeO_2 . С галогенами селен дает соединения SeF_6 , SeF_4 , SeCl_4 , SeBr_4 , Se_2Cl_2 . Сера и теллур образуют непрерывный ряд твердых растворов с селеном. С азотом селен дает Se_4N_4 , с углеродом –

CSe₂. Известны соединения с фосфором P₂Se₃, P₄Se₃, P₂Se₅. Водород взаимодействует с селеном при температуре выше 200°C, образуя H₂Se; раствор H₂Se в воде называется селеноводородной кислотой. При взаимодействии с металлами селен образует селениды. Получены многочисленные комплексные соединения селена (Абдуллаев Г.Б., 1976).

4.3.8.2. Распространение селена в природе

Кларк селена земной коры равен $6 \cdot 10^{-5}$ %, почвы – $1 \cdot 10^{-6}$ %, морской воды – $1 \cdot 10^{-7}$ %, растений – $1 \cdot 10^{-7}$ % (Виноградов А.П., 1957).

Селен является халькофильным рассеянным элементом, входящим в состав 38 самостоятельных минералов – самородного селена, селенидов (химические соединения селена с металлами), селенитов (соли селенистой кислоты), селенатов (соли селеновой кислоты). В природе известны селенат свинца (минерал керстенит – PbSeO₄·2H₂O) и селенаты натрия и кальция. Селениты обнаруживаются в виде растворимых, преимущественно натриевых солей в почвах аридных районов, а также в форме халькоменита (CuSeO₃·2H₂O), молибдоменита – селенита свинца (PbSeO₃·H₂O) и альфельдита (NiSeO₃·2H₂O). Селениды являются аналогами природных сульфидов, с которыми они образуют общие структурные типы непрерывных или ограниченных рядов твердых растворов. В отличие от серы, образующей минералы более чем с 40 элементами, селен соединяется с относительно небольшим числом элементов: Pb (клаусталит PbSe), Hg (тиманнит HgSe), Bi (гуанахуатит Bi₂Se₃), Ag (науманнит Ag₂Se₃, агвиларит Ag₄SeS), Cu (клокманнит CuSe, берцелианит Cu₂Se, умангит Cu₃Se₂), Co (фребольдит CoSe), Fe (ферроселит FeSe₂, ашавалит FeSe), Ni (блокит NiSe₂), Zn (штиллит ZnSe), Cd (кадмоселит CdSe), Tl; комплексные природные селениды – круксит (Cu₃TlAg)₂Se, эвкайрит CuAgSe (Марфуни А.С., 1976). Среди природных минералов селена наиболее распространены селениды металлов, имеющих большой порядковый номер (медь, никель, ртуть, свинец, серебро). Эти селениды образуются в основном в гидротермальных условиях (термальные источники, активная вулканическая деятельность). Такие соединения часто встречаются в сульфидных и урановых месторождениях (Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А. и др., 2002).

Большие размеры атома, уменьшение электроотрицательности, потенциалов ионизации и различие химических свойств селена по сравнению с серой благоприятствовали большей накапливаемости элемента в отложениях поздних стадий геологических процессов (Ермаков В.В., Ковальский В.В., 1974).

В таблице 35 приведены данные по содержанию селена в почвообразующих породах (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). По содержанию селена магматические породы существенно не различаются. Его количество в них не превышает 0,05 мг/кг. В осадочных породах он связан с глинистой фракцией, и поэтому наименьшие его концентрации отмечаются в песчаниках и известняках. Значительно выше содержание селена в самородной сере и сульфидных минералах, где его концентрация может достигать 200 мг/кг; тем не менее, в сернистых отложениях осадочного происхождения его содержание обычно ниже 1 мг/кг. При химическом выветривании горных пород селен легко окисляется, при этом степень его окисления,

как и растворимость, зависит от окислительно-восстановительных условий и рН среды. Существенную роль в геохимическом цикле селена играют процессы биологического метилирования, в результате которых образуются его летучие формы. Селенит-ионы, образующиеся при окислительных процессах, достаточно стабильны и могут мигрировать до тех пор, пока не будут адсорбированы минеральными или органическими частицами. Именно поэтому в некоторых углях и глинистых отложениях содержание селена повышено. По мнению А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), селениты – преобладающие формы этого элемента, которые адсорбируются глинистыми минералами, особенно монтмориллонитом и оксидами железа. Адсорбция SeO_3^{2-} гетитом во многом зависит от рН среды. В резкоокислительных и резковосстановительных условиях селен является геохимическим аналогом серы. В слабоокислительных и слабовосстановительных условиях, напротив, пути миграции и концентрации этих элементов часто расходятся. Считается, что селен растворим в окислительных условиях и нерастворим – в восстановительных (Сидельникова В.Д., 1990).

Таблица 35. Содержание селена в магматических и осадочных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,02–0,05	Глины	0,4–0,6
Основные	0,01–0,05	Сланцы	0,6
Средние	0,02–0,05	Песчаники	0,05–0,08
Кислые	0,01–0,05	Известняки	0,03–0,10

Содержание селена в почвах различных генетических типов изменяется в широких пределах. Его количество ниже в почвах, сформированных на вулканических породах. В среднем оно составляет 0,2–0,6 мг/кг. В почвах, сформированных на осадочных породах, содержание селена часто находится в пределах 4,5–5,0 мг/кг и в зависимости от условий формирования широко меняется, достигая иногда 100 мг/к. Преимущественно это щелочные почвы, концентрация селена в почвенном растворе которых составляет 10^{-6} молей (Постников А.В., Илларионова Э.С., 1991).

Существует определенная связь содержания селена с почвенной зональностью. Так, концентрации подвижного селена в нативных почвах лесостепной зоны – $0,180 \pm 0,021$, предгорной – $0,296 \pm 0,029$, горной – $0,417 \pm 0,061$ мг/кг, т. е. в почвах горной зоны в 2,3 раза, а в предгорной – в 1,6 раза больше подвижного селена по сравнению с зоной лесостепи (Сучков Б.П., 1981).

Биохимический мониторинг содержания селена в почвах отдельных регионов Российской Федерации выявил зоны с дефицитом этого микроэлемента. Почвы с различным уровнем недостатка селена выявлены в Нечерноземной зоне Европейской части России, Южном Урале и Удмуртии (Ермаков В.В., 1978; Конова Н.И., 1993). Потенциально такой же биохимической провинцией является юго-запад Карелии. Провинции селенодефицита установлены в Забайкалье (Ермаков В.В., Ковальский В.В., 1974). Отдельные

очаги недостатка данного элемента выявлены в Ярославской области и лесостепной зоне. Выявлена также азональная биогеохимическая провинция с избытком селена в Уюгской и Барыкской долинах Тувы (Сучков Б.П., Шутман Ц.М., Халмурадов А.Г., 1978). Биогеохимическое обследование Рязанской и Московской областей, а также территорий, расположенных на северо-запад от Московской области вплоть до Архангельской включительно, выполненное И.П. Кондрахиным, А.А. Фроловым, Л.А. Леоновой и др. (1991) показало, что валовое содержание селена в почвах колеблется в пределах 61-729 мкг/кг. Как свидетельствуют С.П. Торшин, Т.М. Удельнова и Б.А. Ягодин (1996), в большинстве случаев исследованные почвы следует отнести к дефицитным по содержанию селена. Наибольшие концентрации микроэлемента (524-727 мкг/кг) определены в торфянистых, болотных, оглеенных и образованных на карбонатных породах почвах. Повышенная концентрация (608 мкг/кг) селена обнаружена в почве, обогащенной окислами железа. По результатам анализа В.Д. Рудина и В.А. Макарова (1972), в предкавказских черноземах валового селена содержится 0,01-0,03 мг/кг.

Селеновый пул почвы складывается из неорганических соединений микроэлемента и органических форм, попадающих в почву вместе с умершими животными организмами и растительными остатками. Под действием микрофлоры почвы происходит, с одной стороны, образование форм, доступных для растений, а с другой – высвобождение селена в атмосферу в результате реакции метилирования (рис. 93; Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А. и др., 2002).

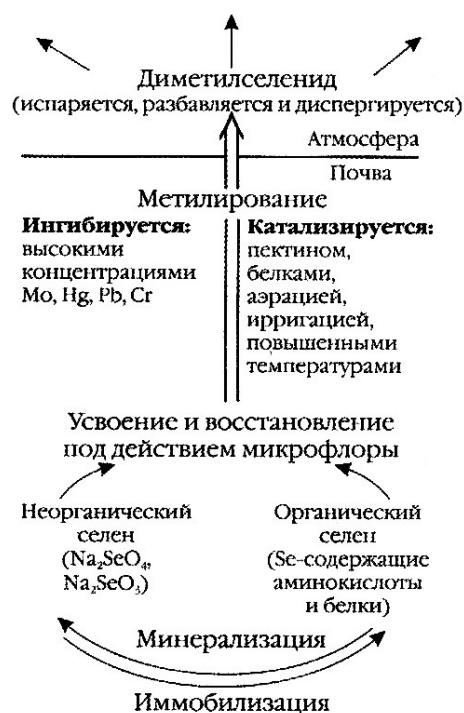


Рис. 93. Метаболизм селена в почве

Антропогенное воздействие, в первую очередь связанное со сжиганием ископаемого топлива, резко увеличивает долю атмосферного селена таким образом, что последний, наряду с депонированными в земле формами, становится важным источником этого микроэлемента для растений. Однако далеко не весь селен почвы доступен для растений. Так, в кислых, сильно заболоченных почвах биодоступность микроэлемента низка, хотя общее содержание может быть и значительным. Здесь большое значение имеет образование нерастворимых комплексов четырехвалентного селена с железом. В аэробных щелочных условиях преобладающая часть селена находится в окисленной форме (Se^{6+}) и легко доступна для растений (Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А. и др., 2002).

На рисунке 94 (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989) приведены возможные формы нахождения селена в почвах.

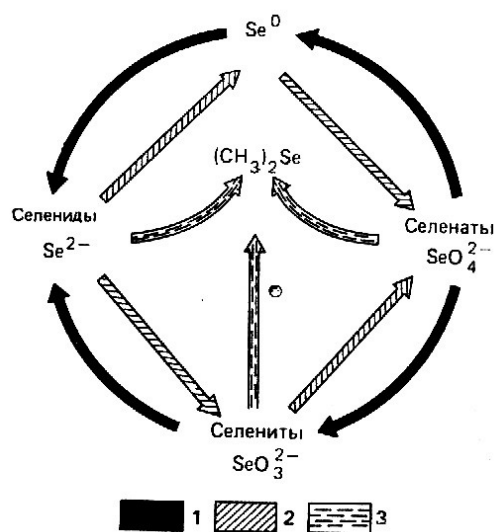


Рис. 94. Формы нахождения и трансформация соединений селена в почвах
1 – восстановление, 2 – окисление, 3 – метилирование

А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989) при изучении форм нахождения и трансформации соединений селена в почвах рекомендуют обратить внимание на следующие моменты:

– в кислых глеевых почвах и в почвах с высоким содержанием органического вещества преобладают селениды и сульфиды селена, которые малоподвижны и поэтому труднодоступны для растений.

– в хорошо дренируемых минеральных почвах, рН которых близок к нейтральному, доминируют исключительно селениты, при этом селениты щелочных минералов растворимы, а селениты железа нерастворимы. Кроме того, селениты активно фиксируются гидроксидами и оксидами железа и поэтому труднодоступны для растений.

– в щелочных и хорошо аэрируемых почвах имеют место селенаты. Они легко растворимы, слабо фиксируются оксидами железа и достаточно подвижны, что делает их доступными для растений.

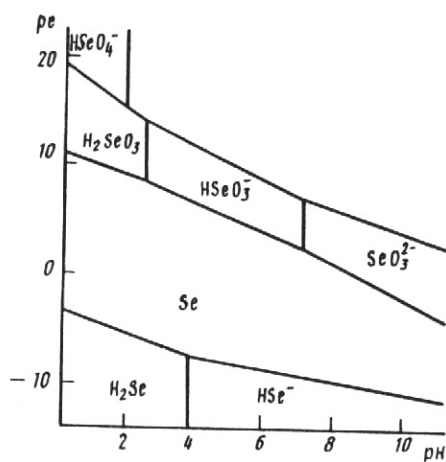


Рис. 95. Формы селена в растворе как функция pH и *pe*

Согласно Д.С. Орлова, Л.К. Садовниковой и И.Н. Лозановской (2002), содержание соединений селена в биосфере и его трансформация обусловлены следующими факторами:

- 1) окислительно-восстановительные условия и pH, от которых зависят формы минеральных и частично органических соединений селена;
- 2) деятельность микроорганизмов и высших растений, накапливающих селен или трансформирующих его соединения в летучие органические формы;
- 3) адсорбция, влияющая на закрепление соединений селена в почвах и породах;

4) миграция с водными потоками, включающая выщелачивание в гумидных ландшафтах и аккумуляцию при соленакоплении в аридных областях.

Анализ приводимой авторами диаграммы растворимости показывает, что в интенсивно окислительной среде ($pe+pH>15,0$) преобладает SeO_4^{2-} как в кислых, так и в щелочных почвах (рис. 95). При $pe+pH=7,5-15,0$ наибольшее значение имеют как $HSeO_3^-$, так и SeO_3^{2-} , но $HSeO_3^-$ должен преобладать в кислых почвах, а SeO_3^{2-} – в щелочных. В интенсивно восстановительной среде ($pe+pH$ менее 7,5) должен преобладать HSe^- , и только в очень сильнокислой среде вклад H_2Se в общую концентрацию селена в растворе может быть значительным. Анион Se^{2-} присутствует в очень малых количествах и не имеет существенного значения для большинства почв (рис. 96).

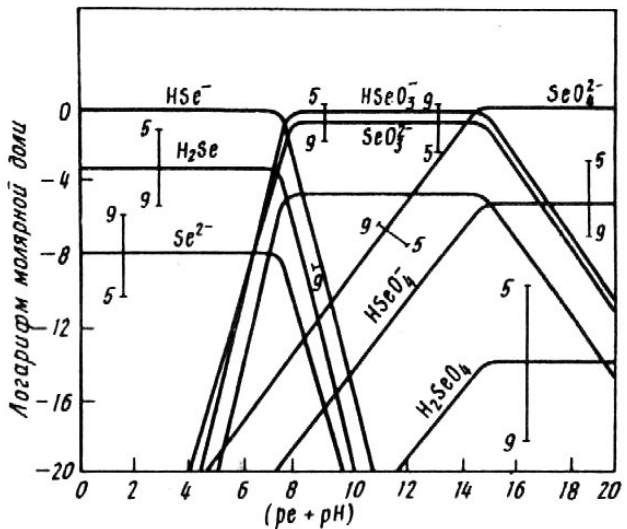


Рис. 96. Влияние окислительного потенциала на формы селена в растворе

На сегодняшний день нет единой универсальной классификации форм селена в почве. Предлагаемые исследователями вытяжки для извлечения той или иной формы микроэлемента существенно различаются. В нашей стране наибольшей популярностью пользуется методика, разработанная В.В. Ермаковым и В.В. Ковальским (1974), согласно которой весь селен почвы делится на пять фракций: первая – растворимая в K_2SO_4 , представленная органическими соединениями, селенатами и селенитами; вторая – сорбированные селениты, извлекаемые методом изотопного обмена; третья – формы селена, извлекаемые HCl и NH_4OH (без идентификации); четвертая – органические соединения селена, растворимые в NH_4OH ; пятая – элементарный селен и селениды, извлекаемые азотной кислотой.

За рубежом наиболее широко используют для фракционирования форм селена методику Т.Т. Chao и R.F. Sanzalone (1989). Она также позволяет количественно оценить 5 фракций микроэлемента:

1) растворимая форма, в основном адсорбированные селенаты. Для экстракции предлагается раствор 0,25 М HCl , вытесняющий и водорастворимый селен. Из почв, богатых углеродом, вытесняются водорастворимые органические соединения. Определяются высокорастворимые формы, выщелачиваемые при поливах или осадках в грунтовые воды;

2) обменные, специфические адсорбированные селениты, доступные растениям, подвержены выщелачиванию, экстрагируются 0,1 М KH_2PO_4 ;

3) экстрагируя 4 М HCl , определяют селен, связанный окислами Fe, Al, Mn, аморфными материалами, карбонатами, сульфидами, кислотного гидролизующим органическим веществом. Считается, что такой селен потенциально доступен для растений, способен выщелачиваться;

4) в данную фракцию при извлечении $KClO_3+HCl$ выделяется селен сульфидов и комплексов с органическим веществом, недоступных растениям;

5) оставшаяся часть селена кремниевых минералов извлекается смесью HF , HNO_3 и $HClO_4$.

Сильно выщелоченные тропические почвы с повышенным содержанием железа, марганца и гумуса содержат растворимого и обменного селена (1 и 2 фракции) только 4 % от общего, 36,6 % составляют малодоступные формы (3 и 4 фракции). По количеству форм селена наблюдается следующий возрастающий ряд: трудноизвлекаемые (фракция 5) \geq недоступные формы (фракции 3 и 4) \geq доступный селен (фракции 1 и 2).

В целом по результатам фракционирования форм селена, первые три фракции авторы относят к соединениям, участвующим в системе: почва–растения–животные–человек. Избыточное содержание в почве растворимой первой фракции может быть токсично для животных, если на корм используются селеновыносливые растения. Вторая и третья фракции оценивают адсорбированные и обменные формы селена. В сумме первые три фракции оценивают доступный селен почвы. На сильно выщелоченных почвах с низкой величиной рН полуторные окислы и кремниевые соединения играют существенную роль в снижении подвижности селена. В почвах щелочного ряда с низким содержанием полуторных окислов основной формой селена бывают подвижные и доступные селенаты.

Селен в чрезвычайно низких концентрациях присутствует во всех природных водах. Морская вода содержит 0,09-0,40 мкг/л селена (Виноградов А.П., 1962). Среднее содержание селена в речной воде составляет около 0,2 мкг/л (Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А. и др., 2002). В родниках, скважинах и соленых озерах селена несколько больше. Так, в Венесуэле уровень селена в водах, протекающих через пласты с высокой селеновой минерализацией, достигает 1 мг/л, в США – 9 мг/л. В грунтовых водах элемента было меньше 0,6 мг/л.

В России выявлены 3 гидрогеохимические провинции с повышенным содержанием селена в грунтовых водах – Уральская, Тувинская и Алтайская (Ермаков В.В., Ковальский В.В., 1974). Наиболее высокие концентрации микроэлемента обнаружены в кислых сульфатных водах медно-колчеданных месторождений Урала, имеющих рН 2,6-3,0 и Eh +0,5-+0,7 В. Общая минерализация этих вод колебалась от 3 до 25 г/л. По мере удаления от рудных тел количество селена в ореольных водах снижалось до 8-12 мкг/л. В более глубоких щелочных водах, окаймляющих слабоокисляющиеся рудные тела, концентрация селена не превышала 30-50 мкг/л при фоне 0,5-1 мкг/л. Следует заметить, что И.Б. Дьячкова (1962) в кислых рудничных водах из колчеданных месторождений Южного Урала нашла селена до 900 мкг/л, а И.П. Плетникова (1972) в подземных водах пос. Кульюр-Тау – до 10 мкг/л. Как сообщают В.В. Ермаков и В.В. Ковальский (1974), определение селена в углекислых водах различных рудных районов показало, что изменение газонасыщенности этих вод почти не влияет на содержание селена и его миграционные свойства. Количество элемента в минеральных водах составляло 1,2-8,0 мкг/л. Максимальные значения найдены в холодных углекислых водах Закарпатья (8 мкг/л) и в термальных гидрокарбонат-натриевых водах Средней Азии (6 мкг/л).

В.Д. Сидельниковой рассчитан коэффициент водной миграции селена по формуле, предложенной А.И. Перельманом:

$$K = \frac{M_x \cdot 100}{a \cdot n_x},$$

где M_x – содержание элемента в водах, г/л;
 n_x – содержание элемента x в водоносных породах, %;
 a – величина минерального остатка воды, г/л.

Приняв в качестве n_x среднее содержание селена в осадочных породах $6 \cdot 10^{-5}$ % (Виноградов А.П., 1962), автор подсчитала коэффициент водной миграции селена в водах пустынь, который колебался от 1,8 до 4,4. По величине коэффициента водной миграции селен можно отнести к группе легкоподвижных мигрантов ($K_x > 1$), таких, как кальций и натрий (Перельман А.И., 1989). В водах восстановительной обстановки содержание селена составило менее 1 мкг/л (0,4-0,7 мкг/л). При этом коэффициент миграции не превышал 1.

Малые концентрации селена в природных водах обусловлены сильной адсорбцией его ионов (селенитов) глинистыми минералами и особенно гидроксидированными окислами железа (Ермаков В.В., Ковальский В.В., 1974).

В.И. Плотников (1959) установил, что четырехвалентный селен почти полностью сорбируется гидроокисью железа в широком диапазоне рН (3,5-9). Se^{6+} сорбируется наиболее интенсивно при рН раствора, равном 6. Дальнейшее увеличение рН вызывает снижение сорбции селена в связи с изменением заряда соединения железа на отрицательный в щелочной среде.

Роль подвижных гуматов в фиксировании селенита незначительна, т. к. анионы, как правило, не связываются на поверхности веществ гуминовой природы. Аккумуляция селена в гумусовых горизонтах некоторых почв, по мнению В.В. Ермакова и В.В. Ковальского (1974), связано с адсорбцией селенидов. А.В. Постников и Э.С. Илларионова (1991) допускают возможность мигрирования селена в природных водах и в виде комплексных соединений с серой, галоидами, а также в виде органических соединений, содержащих селен.

Около 10 % от необходимой для человека дневной нормы селена обеспечивается за счет питьевой воды (Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А. и др., 1991). Питьевая вода обычно содержит до 10, но не более 20 мкг/л селена. Различия в концентрации селена наблюдаются по отдельным регионам. Так, определено, что в пресной питьевой воде в Узбекистане селена содержится 2,2-2,4, в Белоруссии – 0,35-0,85 мкг/л (Лебедев В.Н., 1973). Большая часть природных водных источников бедна селеном, что определяет их незначительную роль в формировании селенового статуса растений, животных и человека.

Изучение миграционных свойств селена в природных водах представляет значительный интерес, т. к. позволяет оценить интенсивность его рассеивания в конкретных районах.

Предельно допустимая концентрация селена в воздухе составляет 10^{-5} мг/м³ (Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А. и др., 2002). В природе соединения селена могут поступать в атмосферу вследствие вулканической деятельности; летучие соединения продуцируются также почвенными микроорганизмами, особенно грибами в кислородной среде, а также люцерной и селено-аккумуляторными растениями, такими, как астрагалы. В числе летучих соединений селена известны диметилселенид и диметилдиселенид. Значительные количества селена поступают в атмосферу техногенным путем – при сжигании различных видов топлива, особенно угля. Из атмосферы селен вновь возвращается на земную поверхность с осадками, а также в виде твердых пылевых выпадений. О роли атмосферных выпадений свидетельствуют исследования шведских ученых. Было установлено, что гумусовые соли типа «мор» (или грубый гумус) в лесах Швеции содержат селена от 150 до 2000 мг/кг при среднем содержании порядка 600 мг/кг. При этом с севера на юг концентрация нарастает в 2,4 раза, а с востока на запад – в 2 раза. Корреляция содержания селена и выпадения серы с осадками указывает, что большая часть селена в слоях «мор» обусловлена атмосферными выпадениями. Главные факторы, влияющие на концентрацию селена в этих случаях: количество осадков, близость к промышленным источникам селена, расстояние от моря (Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002).

4.3.8.3. Значение селена в жизни растений

Селен впервые был обнаружен в 1879 г. в растениях Ч.А. Камероном. Однако количественные определения селена в растительных объектах были сделаны лишь в 1933 г. У.О. Робинсоном. Среднее содержание селена в растениях находится в пределах 0,01-10,0 мг/кг сухой массы. Содержание селена в растениях зависит от типа почвы, величины рН, окислительно-восстановительного потенциала, запасов селена в почвах, количества осадков, температуры и от фазы развития самого растения (Постников А.В., Илларионова Э.С., 1991). Среди перечисленных факторов основным считается кислотность почвы. Обычное среднее содержание селена в растениях на щелочных почвах составляет 0,01-10,0 мг/кг, на кислых почвах определяется от «следов» до 0,2 мг/кг.

По способности усваивать и накапливать селен В.В. Ермаков и В.В. Ковальский (1974) разделили все растения на три группы.

Первая группа – растения-накопители, содержащие в максимальном количестве селен – от 500 до 15000 мг/кг сухой массы. К ним относятся виды из рода *Astragalus*, *Brassica*, *Oenopsis*, *Stanleya* и *Xylarrhiza*. Наиболее типичными накопителями селена являются моринда (*Morinda reticulata*), нептуния или дикая мимоза (*Neptunia amplexicaulis*), и акация (*Acacia egyptea*). Даже на почвах с низким содержанием селена – 0,01 мг/кг в растениях-индикаторах его может быть до 1000 мг/кг сухой массы; в то же время в клевере или райграсе – в пределах 0,01-0,90 мг/кг. Выращивание растений-аккумуляторов селена на селеноносных почвах позволит перевести токсичные неорганические соединения в органические, менее токсичные формы, а уборка растений с поля снизит токсическое содержание селена. Разумеется, речь идет о почвах с избыточным содержанием элемента в верхнем горизонте. Вполне естественно, что при высоком содержании селена в нижних горизонтах почв о какой-либо детоксикации речи быть не может. В то же время при низком содержании селена в верхних горизонтах растения-накопители способны поглощать селен из труднодоступных соединений нижележащих горизонтов и переводить его в доступные формы в верхние слои почвы для усвоения растениями, не аккумулирующими селен.

Вторая группа – растения-умеренно-накопители, содержащие селен в количестве от 50 до 500 мг/кг сухой массы. Эта группа включает отдельные виды из родов *Aster*, *Atriplex*, *Grindelia*, *Gutierrezia* и *Castilleja*. Среднее содержание селена в биомассе этих растений в 3-10 раз больше, чем в почве.

Третья группа растений накапливают максимально до 50 мг/кг селена. Но большинство видов этой группы в своей биомассе содержат селена менее 10 мг/кг. Сюда относятся все возделываемые сельскохозяйственные культуры, многие дикие злаки, ряд бобовых растений. Обычное среднее содержание селена в растениях составляет 0,1-1,0 мг/кг даже на почвах, богатых этим элементом. Минимальное содержание приближается к 0,05 мг/кг, ниже которого отмечается дефицит селена. У растений третьей группы количество элемента в биомассе равно или меньше в 1-2 раза по сравнению с наличием его в почве.

В зависимости от почвенных условий и среды роста разница в поступлении селена может наблюдаться и для одной группы или вида растений.

Культурные растения на богатых селеном почвах могут накапливать 1-200 мг/кг элемента; в то же время на бедных селеном почва – всего лишь 0,01-0,60 мг/кг.

Максимальное количество селена содержится в растениях зерновых культур, меньше его в корне- и клубнеплодах (табл. 36; Veath O.A., 1937; Xu G.J., Jiang Y.F., 1985).

Таблица 36. **Содержание селена в сельскохозяйственных культурах, мг/кг**

Культура	Содержание	Культура	Содержание
Пшеница	1,15–30,00	Лук	0,4–17,8
Кукуруза	1,0–20,0	Капуста	2,3–4,5
Рожь	0,9–25,0	Горох и фасоль	0,2–2,0
Рис	0,2–20,0	Морковь	1,3–1,4
Ячмень	1,7–17,0	Томаты	0,2–1,2
Овес	2,0–15,0	Свекла	0,3–1,2
Спаржа	2,7–11,0	Картофель	0,2–0,9
Брюква	1,7–6,0	Огурцы	0,1–0,6

Анализ распределения селена в растениях показывает, что наивысшее его содержание характерно для растительности аридных зон. Об этом же свидетельствует положительная корреляция между концентрациями селена в растениях, с одной стороны, и величиной рН, засоленностью почв и содержанием в них CaCO_3 – с другой. Высокое содержание селена в растениях может отмечаться и в районах морских побережий, где его поступление на земную поверхность с морскими брызгами заметно выше, чем в других районах.

Селен характеризуется неоднородным распределением в органах растений, что определяется особенностями питания последних. Как правило, наиболее высокое его содержание отмечается в верхушках побегов, в семенах, а также в корнях растений (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Основным источником селена для питания растений служит почва. Но некоторые растения, выращиваемые в питательном растворе с низким содержанием элемента, могут поглощать его непосредственно из атмосферы. В процессе поглощения селена корневой системой растений важную роль играют ионообменные процессы. Тем не менее, отмечается и активное поглощение соединений селена из почвы или питательного раствора. При этом избыток соединений селена связывается органическими кислотами и выводится из растений.

Как полагают В.В. Ермаков и В.В. Ковальский (1974), в растениях селен может находиться в виде следующих соединений: элементарного селена, селенатов, селенитов, аналогов серосодержащих аминокислот и селенопептидов. Судьба микроэлемента, поступающего из почвы в растения-аккумуляторы и неаккумуляторы селена, различна. Неаккумуляторы способны синтезировать селеносодержащие аминокислоты и из них – соответствующие белки, что при высоких концентрациях селена приводит к

деактивации значительной части ферментов и, как следствие, гибели растения. Аккумуляторы селена также используют селен в биосинтезе аминокислот, однако последние не участвуют в образовании белков, а аккумулируются в вакуолях, делая таким образом селен безвредным для растения (рис. 97; Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А. и др., 2002).



Рис. 97. Метаболизм селена в растениях

Физиология и биохимия селена растений на современном этапе исследований представляются во многом близкими физиологии и биохимии серы (Торшин С.П., Удельнова Т.М., Ягодин Б.А., 1996). Установлено, что селен может замещать серу в метионине и цистеине. При этом первоначально синтезируется селенометионин, который далее преобразуется в селеноцистеин, селеноцистатин, или при деметилировании в селенометилселеноцистеин. Последний, взаимодействуя с глутамином, образует глутамилселенометионинселеноцистеин. Активный синтез этих небелковых аминокислот наиболее характерен для растений-аккумуляторов селена. В накапливающих сверхвысокие концентрации селена растениях, кроме перечисленных выше, обнаружены: селенометилцистеин, селеногомоцистеин, глутамин–селенометилселеноцистеин, диметилдиселенид. Большинство растений синтезируют селеноцистеин, селенометионин, селенометионинселеноксид, селенометилселенометатион, селеноцистеин-селенистую кислоту, селенопропенилселеноцистеинселеноксил.

Селен присутствует в ряде окислительно-восстановительных ферментов вместе с железом и молибденом или один в качестве кофактора (Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А. и др., 1991). Как сообщают С.П. Торшин, Т.М. Удельнова и Б.А. Ягодин (1996), в ферментах галоктозидазы и ферредоксина сера может быть замещена на селен без существенного снижения их активности. Имеются данные о том, что соединения селена, активируют папаин и дегидрогеназу 3-фосфоглицеринового альдегида. Это служит указанием на влияние селеноорганических соединений на процессы гликолиза и гидролиза белков в растениях. Важным в метаболизме селена является его метилирование. Метилированные соеди-

нения селена могут образовываться не только из селеноводорода, но и в процессе катаболизма селеноаминокислот.

Селен участвует в реакциях образования хлорофилла, синтезе трикарбоновых кислот, а также в метаболизме длинноцепочных жирных кислот. Все это, а также его присутствие в растительных клетках ферредоксинов, содержащих вместо серы селен, свидетельствуют об участии этого элемента в процессах фотосинтеза.

Среди возможных функций селена в растениях следует обратить внимание на связь селена с синтезом токоферолов, токотриенолов и убихинонов, поскольку имеются сведения о метаболических взаимосвязях этих веществ в организмах (Тимашов Н.Д., 1983).

Селен оказывает антагонистическое влияние на поглощение и транспорт тяжелых металлов растениями, повышает устойчивость к водному стрессу, соле- и засухоустойчивость (Серегина Н.И., 1999). По мнению В.А. Вихревой, В.Н. Хрянина, А.П. Стаценко и др. (2001), механизм увеличения стресс-толерантности растений под воздействием селена включает, как минимум, два фактора: снижение уровня процессов неферментативного перекисного окисления и увеличение содержания в органах и тканях свободного пролина. В их опытах в случае солевого стресса под воздействием селена содержание пролина повышалось на 117 %, а в случае теплового воздействия – на 92 %.

Присутствие селена в растениях и способность аккумулировать его из сред служат в определенной степени доказательством необходимости его для жизнедеятельности растений. Как избыток, так и недостаток селена в питательной среде одинаково отрицательно сказываются на росте и развитии растений. Так, при избытке селена наблюдается накопление свободных растворимых аминокислот и торможение синтеза белка. Низкие содержания этого микроэлемента в растениях вызывают болезнь Кешана в Китае. В эндемичных районах в зерновках риса и семенах сои содержится от 21 до 32 мкг/кг селена, а в неэндемичных – от 31 до 83 мг/кг. В обоих случаях наиболее низкие содержания селена были выявлены для риса, а наиболее высокие – для сои.

4.3.8.4. Селен в организме человека и животных

Селен – один из биогенных элементов, постоянный компонент органов и тканей животных и человека. О роли селена как биоэлемента свидетельствуют следующие наблюдения: 1) в микроколичествах он содержится практически во всех тканях животных, за исключением жировой; 2) профилактическое и терапевтическое действие его при ряде заболеваний (некрозе печени у крыс, экссудативном диатезе цыплят, беломышечной болезни ягнят, телят, поросят); 3) стимулирующий эффект на развитие ягнят и рост шерсти у них в биогеохимических зонах с недостаточностью селена; 4) наличие селена в сетчатке глаза и его участие в фотохимических реакциях светоощущения; 5) сродство селена к хорошо известному биологически активному соединению α -токоферолу (Георгиевский В.И., 1978).

Селен входит в состав активных центров формиатдегидрогеназы, глутатионредуктазы и глутатионпероксидазы. Фермент глутатионпероксидаза, содержащая аминокислоту селеноцистеин, защищает клетки от разрушаю-

щего действия органических пероксидов ROOH и пероксида водорода H₂O₂ (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000). Велика роль селена в обмене белков, жиров и углеводов, в регуляции многих ферментативных реакций и в окислительно-восстановительных процессах. В связи с этим препараты селена широко применяются не только для профилактики заболеваний, но и для повышения продуктивности животных (Кальницкий Б.Д., 1978).

Хорошо известна и способность селена предохранять организм от отравления ртутью и кадмием. Оказалось, что селен способствует связыванию этих токсичных металлов с другими активными центрами – с теми, на которые их токсическое действие не влияет. Интересным является и факт взаимосвязи между высоким содержанием селена в рационе и низкой смертностью от рака (Москалев Ю.И., 1985).

У человека основные количества селена обнаруживаются в мышцах ($5 \cdot 10^{-3}$ г), печени ($1,2 \cdot 10^{-3}$ г), крови ($1,1 \cdot 10^{-3}$ г) и легких ($1,8 \cdot 10^{-4}$ г). Баланс этого элемента для условного человека (в мкг/сут.): поступление с пищей и жидкостями 150; экскреция с мочой 50, с калом 20, с потом 80, с волосами 0,3, с другими жидкостями – следы.

Дефицит селена в организме наблюдается при поступлении его в количестве $0,0008 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$. Оптимальные дозы селена оцениваются равными $0,0025$ – $0,0033 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ (Новиков Ю.В., Плитман С.И., Секлетина Н.И. и др., 1984).

Недостаток селена приводит к нарушению клеточной целостности, изменению метаболизма тиреоидных гормонов, активности биотрансформирующих ферментов, усилению токсического действия тяжелых металлов, повышению концентрации глутатиона в плазме. С недостатком селена в кормах связывают появление так называемой беломышечной болезни животных, некротической дегенерации печени, экссудативного диатеза. При содержании селена в рационе более 2 мг/кг у животных возникают острые и хронические формы отравлений. Высокие концентрации селена ингибируют окислительно-восстановительные ферменты, нарушают синтез аминокислоты метионина и рост опорно-покровных тканей, вызывают анемию (Ермаков В.В., 1976).

4.3.9. Цинк

Некоторые растения способны накапливать цинк в больших концентрациях. В Саксонии, в Рудных горах, где когда-то витал дух Кобальда, из рода в род под величайшим секретом передавали предание о том, что галмейная фиалка указывает на близость месторождений цинка. Сегодня это подтверждается точнейшими исследованиями. В галмейной фиалке обнаружили содержание цинка в 200 раз больше, чем у обычных растений.

Е.Д. Терлецкий, 1986

4.3.9.1. Химия и история открытия цинка

Цинк – химический элемент II группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 30 и атомной массой 65,38; синевато-белый металл. В природе встречаются пять стабильных изотопов цинка: ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn и ⁷⁰Zn, относительная распространенность ко-

торых на Земле составляет соответственно 48,6; 27,9; 4,1; 18,8 и 0,6 %. Искусственно получены 9 радиоактивных изотопов, среди которых наиболее изученными являются ^{62}Zn , ^{63}Zn , ^{65}Zn , $^{69\text{m}}\text{Zn}$, ^{69}Zn , $^{71\text{m}}\text{Zn}$ и ^{72}Zn , имеющие период полураспада соответственно 9,26 ч, 38,1 мин, 243,9 сут., 13,76 ч, 57 мин, 3,92 ч и 46,5 ч.

Электронная структура атома цинка: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$; атомный радиус 133,2, ковалентный – 125, ионный: Zn^{2+} – 83 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,65, по Оллреду 1,66; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,35, по Клементи 5,97, по Фрезе-Фишеру 8,28 (Эмсли Дж., 1993).

Цинк относится к элементам, соединения которого были известны человечеству с древних времен. Наиболее известным минералом цинка был галмей, или каламин – карбонат цинка. При его прокаливании получался оксид цинка, находивший применение при лечении глазных болезней. Раньше, чем был получен сам металл, руды цинка применяли для приготовления латуни – сплава цинка и меди. Латунь была известна в Греции, Риме, Индии и Китае. Самые древние латунные предметы, сделанные примерно в 1500 г. до н. э., найдены археологами при раскопках в Палестине. Достоверно установлено, что римляне впервые получили латунь во времена императора Августа (20 г. до н. э. – 14 г. н. э.). Приготовление латуни восстановлением особого камня – кадмея углем в присутствии меди описано у Гомера, Аристотеля и Плиния Старшего. В частности, Аристотель писал о добываемой в Индии меди: которая «отличалась от золота только вкусом». Когда впервые был получен металлический цинк, точно не установлено. В доисторических дакийских развалинах найден идол, содержащий 27,5 % цинка. Возможно, что цинк получали при производстве латуни как побочный продукт. Получение металлического цинка под названием тутин или фальшивого серебра описано у римского историка Страбона (60-20 гг. до н. э.). Позже, однако, искусство выплавки цинка в Европе было утрачено, и его ввозили из Индии и Китая. По мнению Д.Н. Трифонова и В.Д. Трифонова (1980), впервые промышленное производство цинка было налажено в Китае. В конце XIII в. Марко Поло описал способ его получения в Персии. Вторично получение цинка в Европе стало известно в XVI в., причем уже к тому времени цинк признавался как самостоятельный металл. В 1743 г. в Бристоле заработал первый в Европе цинковый завод. Сведения о выплавке цинка, того времени, можно найти у Агриколы и Парацельса. Этой проблеме посвящен и фундаментальный труд А. Маргграфа (1746): «Методы выделения цинка из его природного минерала каламина».

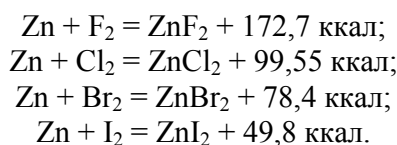
Название «цинк» происходит от древнегерманского слова «цинко», обозначающего бельмо или белый налет. Правда, некоторые историки и лингвисты считают, что оно идет от персидского – «ченг», хотя это название относится не к цинку, а вообще к камням. За многие века знакомства человека с цинком название его неоднократно менялось: «спелтер», «тутия», «шпиаутер». Общепринятым название «цинк» стало лишь в 20-х гг. XX столетия (Казаков Б.И., 1977).

С химической точки зрения цинк менее активен, чем щелочные и щелочноземельные металлы, и более активен, чем олово, свинец, медь, ртуть, серебро и золото. Степень окисления цинка в соединениях +2. На

воздухе он тускнеет, покрываясь поверхностной защитной пленкой оксида и основного карбоната, которая в дальнейшем предохраняет металл от коррозионного действия атмосферных реагентов. Благодаря этому свойству цинком покрывают железные листы или пластины для предохранения их от разрушения. При сильном нагревании на воздухе или в кислороде цинк интенсивно сгорает голубоватым пламенем с образованием белого дыма окиси цинка:



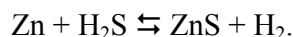
При комнатной температуре во влажном воздухе галогены образуют с цинком соответствующие галогениды:



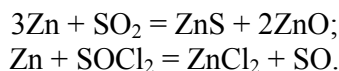
Нагретая смесь порошка цинка с серой дает сульфид цинка. Реакция экзотермична:



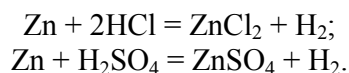
Под действием сероводорода поверхность металлического цинка покрывается плотной защитной пленкой сульфида цинка:



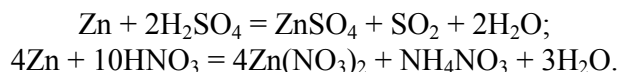
Нагревание металлического цинка в атмосфере газообразного аммиака дает нитрид Zn_3N_2 . Двуокись серы во влажной атмосфере и хлористый тионил взаимодействуют с цинком при нагревании по уравнениям:



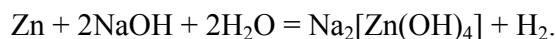
Цинк непосредственно не вступает в реакции с азотом, углеродом, водородом и другими элементами. Обработка парами фосфора, нагретого до 440°C , металлического цинка в атмосфере азота или водорода приводит к образованию Zn_3P_2 и ZnP_2 . Сильные минеральные кислоты энергично растворяют цинк, особенно при нагревании, с образованием соответствующих солей. При взаимодействии с разбавленными HCl и H_2SO_4 выделяется H_2 , а с HNO_3 – кроме того, NO , NO_2 , NH_3 :



С концентрированными HCl , H_2SO_4 и HNO_3 цинк реагирует, выделяя соответственно H_2 , SO_2 , NO и NO_2 :



При действии щелочей на металлический цинк образуются гидроксоцинкаты и водород:



Металлический цинк вытесняет медь, серебро, ртуть, золото, платину и другие менее активные металлы из растворов их солей и восстанавливает хромовую, марганцовую и молибденовую кислоты, соли трехвалентного железа и четырехвалентного олова (Рипан Р., Четяну И., 1972).

4.3.9.2. Распространение цинка в природе

Кларк цинка в земной коре равен $5 \cdot 10^{-3}$ %, морской воде – $5 \cdot 10^{-6}$ %, растениях – $3 \cdot 10^{-4}$ %, животных – $1 \cdot 10^{-3}$ % (Виноградов А.П., 1957).

В почвообразующих породах и педосфере цинк представлен рядом минеральных и органических соединений. Известно 66 минералов цинка, важнейшие из них: цинковая обманка (сфалерит) ZnS , вюртцит ZnS , цинковый шпат (смитсонит) $ZnCO_3$, каламин $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O \cdot ZnCO_3$, ганит $ZnAl_2O_4$, виллемит Zn_2SiO_4 , цинкит ZnO , монгеймит $(Zn, Fe)CO_3$, гидроцинкит $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$, трустит $(Zn, Mn)SiO_4$, гетеролит $Zn(Mn_2O_4)$, франклинит $(Zn, Mn)[Fe_2O_4]$, осалькофанит $(Mn, Zn)Mn_2O_5 \cdot 2H_2O$, госларит $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, цинкхальканит $(Zn, Cu)SO_4 \cdot 5H_2O$, адамин $Zn_2(AsO_4)(OH)$, тарбуттит $Zn_2(PO_4)(OH)$, деклуазит $(Zn, Cu)Pb(VO_4)OH$, леграндит $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 3H_2O$, гопейт $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Изоморфные примеси элемента в глинистых минералах верхних горизонтов различных типов почв составляют 31-67 % от валового содержания (Зырин Н.Г., Мотузова Г.В., Обухов А.И., 1974). Цинк соосаждается или окклюдируется гидроксидами железа и алюминия, с которыми в почвах связано около 60 % от его валового содержания (Мотузова Г.В., 1972). Содержание цинка в горных породах изменяется в широких пределах: в ультраосновных – 50-118 мг/кг, в основных – 104-220, в средних – 35-120, кислых – 30-140 и осадочных – 57-125 мг/кг (Шоу Д., 1969). В содержании цинка в осадочных породах отмечается явная тенденция к его накоплению в связи с утяжелением гранулометрического состава, увеличением количества в них илистой фракции. Наиболее часто встречаемые почвообразующие породы на территории Российской Федерации – глины и глинистые сланцы содержат 50-80 мг/кг цинка, лесс и лессовидные суглинки – 40-80, покровные суглинки – 30-70, валунные суглинки – 30-80, пески и супеси – 5-20, элювий известняков, доломитов – 5-15 мг/кг (Обухов А.И., Плеханова И.О., Ли С.К., 1992). В однотипных породах, имеющих одинаковый химический состав, но находящихся в различных геохимических провинциях, величина среднего содержания цинка значительно варьирует. Так, по данным А.И. Обухова, И.О. Плехановой и С.К. Ли (1992), в гранитах Европейской территории бывшего СССР среднее содержание элемента было 20 мг/кг, в то время как граниты США содержали 58 мг/кг. Значительно больше цинка в почвообразующих породах Грузии, особенно в основных, в которых он сосредоточен главным образом в магнетитах (Зырин Н.Г., Мотузова Г.В., Симонов В.Д. и др., 1979).

При растворении цинксодержащих минералов в процессе выветривания образуется подвижный ион Zn^{2+} , особенно в кислых окислительных средах. Однако цинк легко адсорбируется как минералами, так и органическими компонентами, поэтому в большинстве типов почв наблюдается его аккумуляция в перегнойно-аккумулятивном горизонте (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Содержание цинка в почвах мира изменяется в пределах 10-300 мг/кг. В пахотном 0-20 см слое основных типов почв Европейской части бывшего СССР содержится 20-90 мг/кг цинка (табл. 37; Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.Н., 1959).

Таблица 37. Содержание цинка в почвах, мг/кг

Почва	Среднее	Пределы колебания
Тундровые	60	53–76
Дерново-подзолистые	35	20–67
Серые лесные	46	28–65
Черноземы	62	24–90
Каштановые	53	–
Сероземные	44	26–63
Красноземные	59	46–73

Высоким содержанием цинка отличаются почвы тундры, черноземы и красноземы. Повышенное количество цинка в черноземах М.В. Каталымов (1957; 1965) связывает с богатством этих почв гумусом, а в красноземах – с высоким содержанием этого элемента в почвообразующих породах и, прежде всего в андезитах и базальтах. Большое содержание цинка в почвах тундры, по его мнению, также связано с химическим составом почвообразующих пород и влиянием тундровой растительности. Значительно меньшее количество микроэлемента содержат дерново-подзолистые, серые лесные и сероземные почвы. За эталон содержания валового цинка принято его количество в курском черноземе – 52 мг/кг почвы. По данным А.Н. Борисовой (1965), в черноземах Кубани содержится 51-75 мг/кг валового цинка.

В почвах, не подверженных техногенным воздействиям, существует прямая зависимость между содержанием цинка в почве и в материнской породе. В ее основе лежат механизмы поведения элемента при выветривании горных пород, минералов и при почвообразовании. При разрушении пород освобождающиеся ионы цинка фиксируются и удерживаются компонентами почв. Глинистая часть почв, органическое вещество, оксиды и гидроксиды железа наиболее ответственны за уровень содержания этого элемента в почве. Причина колебаний содержания цинка в почве заключается в фациальном различии пород, а также обусловлена поверхностным, т. е. эрозионным стоком и неоднородностью растительного покрова (Обухов А.И., Плеханова И.О., Ли С.К., 1992).

Как было показано Н.Г. Зыриным (1968), вариабельность содержания цинка в почвах в пределах Русской равнины возрастает с юга на север, от каштановых и сероземных к серым лесным и дерново-подзолистым почвам бореального пояса, что совпадает с параллельным увеличением варьирования состава пород, гумуса, поглощенных оснований в том же направлении.

Распределение цинка по профилю почв, как правило, достаточно равномерное, и различные колебания связаны с содержанием в почвенных горизонтах органического вещества, глинистой фракции, карбонатов, а также с палеопроцессами почвообразования, если они существенно влияют на современный состав почв и педогенез (Алексеев А.А., 1985).

Распределение цинка в профиле почв хорошо согласуется с особенностями почвообразовательного процесса. В дерново-подзолистых почвах на покровных и валунных суглинках количество цинка меньше и равно его содержанию в почвообразующих породах. В сильноподзолистых почвах со слабовыраженным перегнойно-аккумулятивным горизонтом цинка несколько меньше, чем в почвообразующих породах. Подзолистый горизонт наиболее обеднен этим элементом. В гумусовом горизонте дерново-подзолистых почв слабо проявляется аккумуляция цинка. В иллювиальных горизонтах, более тяжелых по гранулометрическому составу, цинка содержится больше, чем в вышележащих горизонтах, по сравнению с таковым в почвообразующих породах, и может быть даже выше, чем в перегнойно-аккумулятивных горизонтах. Почвы дерново-подзолистой подзоны наиболее дифференцированы по профильному распределению цинка. Большое накопление элемента характерно для новообразований этих почв – ортштейнов и железисто-марганцевых примазок, где оно в 2-5 раз выше, чем во вмещающей их почве или породе (Обухов А.И., Плеханова И.О., Ли С.К., 1992).

В гранулометрических фракциях почв концентрация цинка увеличивается по мере уменьшения размера частиц. Как известно, во фракциях песка и крупной пыли сосредоточены в основном первичные минералы. Содержание цинка в этих фракциях определяется характером почвообразующих пород, их генезисом, типами выветривания и почвообразования. Наиболее высоким накоплением элемента характеризуется илистая фракция. В илистой фракции дерново-подзолистых и серых лесных почв преобладают гидрослюды и каолинит, в меньшем количестве присутствуют смешанослойные минералы, оксиды железа. В черноземах преобладают минералы смешанослойного образования монтмориллонитового типа. Это в определенной степени свидетельствует о связи цинка в илистой фракции с вторичными глинистыми минералами, оксидами железа, алюминия и органическим веществом (Акимцев В.В., Шакури Б.К., 1963; Зырин Н.Г., Чеботарева Н.А., 1979; Обухов А.И., Лурье Е.Н., 1983).

На распределение цинка по профилю почв оказывают влияние не только происходящие на данном этапе, но и предшествующие стадии почвообразовательного процесса. Это можно проиллюстрировать на примере солонцеватых каштановых почв Крыма, прошедших стадии солончака-солонца. Первоначально из-за близкого залегания щелочных грунтовых вод верхние горизонты этих почв наряду с легкорастворимыми солями обогащались цинкатами натрия. В дальнейшем, в процессе трансформации солонцов в каштановые почвы, наоборот, происходил частичный вынос цинка за пределы почвенного профиля, что привело к обогащению им лессовидных почвообразующих пород (Обухов А.И., Плеханова И.О., Ли С.К., 1992).

Цинк в почве присутствует в виде различных соединений. При оценке форм элемента в почве А.А. Алексеев (1985; 1987) рекомендует обратить внимание на два аспекта. В первом случае определяют «доступную» растениям форму соединений посредством химических экстракций с помощью различных растворителей. Во втором – исследуют содержание цинка и его соединений в минеральной и органической частях почв, т. е. в соста-

ве первичных и вторичных минералов, оксидов и гидроксидов железа, марганца и алюминия, стабильных и лабильных гумусовых веществ.

Для определения группового или фракционного состава цинка используют два метода: 1) вещественный химический анализ и 2) механическое разделение пробы (Ягодин Б.А., Собачкина Л.Н., 1977). Первый метод базируется на селективной растворимости группы соединений элемента в различных по составу растворителях (Громова Е.А., 1973). Метод механического разделения исследуемой почвенной пробы используется для изучения распределения элемента по гранулометрическим фракциям (Мотузова Г.В., 1972).

Н.Г. Зырин, В.А. Большаков, Г.П. Дубиковский и др. (1972) среди форм соединений цинка выделяют три группы: 1) мобильные соединения – непосредственный источник и резерв питания растений – водорастворимые, ионообменные, непрочнофиксированные формы соединений; 2) фиксированные соединения – потенциальный резерв питания растений – хемосорбционные ионы, труднорастворимые соли, входящие в состав комплексных соединений стабильных органических веществ; 3) изоморфные примеси в минералах – стратегический резерв.

Согласно А.А. Алексеева (1987), классификация форм цинка строится с учетом метода выделения форм и перехода соединений элемента в различные растворители: 1) водорастворимые; 2) обменноспособные; 3) легкорастворимые; 4) кислоторастворимые; 5) фиксированные и прочнофиксированные. С учетом этой общей классификации можно констатировать наличие в почве следующих форм цинка: 1) водорастворимой; 2) обменнопоглощенной минеральными органическими коллоидами; 3) в виде труднорастворимых химических соединений (гидроокиси, карбонаты, фосфиды и сульфиды); 4) в составе органического вещества почвы; 5) в кристаллической решетке почвенных минералов.

Существование тех или иных форм цинка в почвах определяется: составом и свойствами материнской породы, генезисом почв, процессами почвообразования и массообменом в почвах, реакцией среды и окислительно-восстановительными условиями. Чрезвычайно важное значение в образовании различных форм элементов в почвах имеют антропогенные факторы. Они влияют не только на изменение свойств почв, нарушение соединений в почвах, но и на интенсивное локальное загрязнение отдельных регионов соединениями цинка до уровней, во много раз превышающих естественные концентрации элемента в почвах (Глазовская М.А., 1981; Пинский Д.Л., 1992).

Все соединения цинка, за исключением находящихся в кристаллической решетке почвенных минералов, в различной степени используются растениями. Наиболее доступной для них является подвижная форма цинка, содержание которой в почвах редко превышает 1 % его валовых запасов. Как следует из сводки Н.Г. Зырина и Ю.Н. Зборищука (1981), почвы тундры и лесотундры, в основном оторфованные и болотные, содержат более 3 мг/кг подвижного цинка. Южнее, в пределах Кольского полуострова, содержание подвижной формы элемента в почвах составляет 1,5-2,0 мг/кг. В пределах остальной части северной тайги оно колеблется от 1,5 до 3,0 мг/кг. В песчаных и легкосуглинистых подзолистых и иловато-глеево-подзолистых почвах содержание подвижного цинка составляет 1,5-2 мг/кг, а в подзоли-

сто-болотных почвах легкого гранулометрического состава в пределах северной тайги содержится менее 0,1, в восточных районах – 0,1-0,2 мг/кг. В среднетаежной и южнотаежной подзонах в подзолистых, болотно-подзолистых суглинистых почвах содержание подвижного цинка достигает 2-3 мг/кг, но в остальных почвах преобладают концентрации 0,5-1,5 мг/кг.

В почвах Латвии, Литвы и Эстонии количество подвижного цинка в слое 0-20 см составляет 1,0-1,5, иногда 1,5-2,0 мг/кг. Только для песчаных массивов отмечены концентрации 0,5-1,0 мг/кг.

Южнее, в пределах Белоруссии, украинского и белорусского Полесья, содержание подвижных соединений элемента в почвах крайне однообразно и лежит в пределах 0,5-1,0 мг/кг, а в украинском Полесье даже ниже 0,1-0,2 мг/кг; в болотных почвах средней и южной тайги оно колеблется от 2 до 5 мг/кг. В полосе перехода к лесостепной зоне почвы (преимущественно дерново-подзолистые) содержат 0,3-0,5 мг/кг элемента, т. е. столько же, сколько и серые лесные почвы Среднерусской возвышенности и Предуралья. Серые лесные почвы Украины характеризуются содержанием подвижного цинка около 1,0 мг/кг, а черноземы выщелоченные и оподзоленные – до 0,3 мг/кг.

Повышенным содержанием подвижного цинка отличаются сероземы Молдавии (до 2-3 мг/кг), в то время как черноземы типичные мощные Украины имеют в пахотном слое всего до 0,5 мг/кг элемента, а черноземы левобережной Украины даже до 0,3 мг/кг. Крайне низким содержанием подвижного цинка отличаются черноземы юга Украины, где его менее 0,1 мг/кг. Черноземы Донбасса выделяются на этом фоне более высокими концентрациями – до 1,0 мг/кг элемента. В почвах Крыма, особенно горного и предгорного, содержание подвижного цинка в слое 0-20 см доходит до 1,0 мг/кг.

Почвы Ростовской области содержат 0,2-0,3 мг/кг подвижных соединений элемента, а мицеллярно-карбонатные черноземы Краснодарского края еще меньше (0,1-0,2 мг/кг). Довольно однообразны величины содержания подвижного цинка в почвах Приволжской возвышенности, Заволжья (0,1-0,3 мг/кг), и только в Предуралье, в серых лесных почвах Башкирии, его содержание в пахотном слое достигает 0,3-0,5 мг/кг.

Почвы Кавказа и Закавказья довольно различны по количеству подвижного цинка. В горно-луговых, горных дерново-карбонатных и горных черноземах Большого и Малого Кавказа в верхнем слое 0,5-1,0 мг/кг подвижного цинка. Красноземы и желтоземы Грузии содержат всего 0,2-0,3 мг/кг, а почвы Талышских гор – до 3 мг/кг подвижных соединений элемента. Почвы Кура-Араксинской низменности содержат в слое 0-20 см до 1,0 мг/кг подвижного цинка, а горно-лесные почвы Кавказа – до 0,3 мг/кг. Относительно высоким содержанием подвижных соединений элемента (1,5-2,0 мг/кг) характеризуются почвы Араратской долины. Много его и в верхнем слое восточного склона Малого Кавказа (до 3-5 мг/кг) и южных склонов Большого Кавказа.

Экстрагируемая по Пейве-Ринькису (1 н. КС1) подвижная форма помимо водорастворимых соединений включает и цинк, находящийся в обменно-сорбированном состоянии. Содержание обменного цинка в почвах составляет 15,2-35,5 % его валовых запасов. При этом меньше всего цинка содержится в черноземах. Несколько больше его в нейтральных дерново-подзолистых и дерново-карбонатных почвах. Кислые дерно-

во-подзолистые и торфяно-глеевые почвы отличаются повышенным содержанием обменного цинка. Высоким содержанием обменного цинка отличаются бурая лесная почва (табл. 38; Алексеев А.А., 1985).

Таблица 38. Содержание различных форм цинка в почвах

Почва	Форма цинка, % от общего содержания				Водорастворимая форма цинка, мкг/мл
	обменная	связанная с органическим веществом	связанная с Fe ₂ O ₃	в кристаллической решетке минералов	
Дерново-подзолистая	21,6	31,7	41,2	5,5	2,70
Чернозем	15,2	19,4	50,0	15,0	0,29
Бурая лесная	35,5	26,0	26,7	11,8	0,53

Растворимость и доступность цинка в почвах имеют отрицательную корреляцию со степенью насыщенности кальцием и с содержанием соединений фосфора. Эти соотношения могут отражать как влияние адсорбции и осаждения, так и взаимодействие между этими элементами.

Б.А. Ягодин и И.В. Тищенко (1978) к факторам, контролирующим подвижность цинка в почвах, относят: реакцию почвенного раствора, содержание органического вещества и окислительно-восстановительные условия. Подвижность цинка увеличивается с повышением кислотности почвы. Влияние подщелачивания на мобильность этого элемента зависит от состава катионов почвенного раствора и поглощающего комплекса: в солонцеватых почвах, содержащих натрий, образуются растворимые цинкаты натрия; в карбонатных почвах, где в избытке кальций – нерастворимые цинкаты кальция. Фосфаты почвы, образуя труднорастворимые соединения с цинком, отрицательно влияют на его подвижность. Она снижается также с возрастом гумусированности почвы, что объясняется способностью гуминовых и фульвокислот образовывать устойчивые комплексы с цинком.

Прослеживается связь между подвижностью цинка и окислительно-восстановительным режимом почвы: с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала почвы она снижается. Так, по данным М.И. Корсуновой и А. Джейнал (1988), затопление почвы снизило содержание в ней подвижных форм этого элемента с 0,40 до 0,18 мг/кг. М.А. Тойкка, Е.М. Перевозчикова, Т.И. Левкина и др. (1973) также отмечают снижение подвижности цинка с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала почвы и объясняют это образованием нерастворимых фосфидов и сульфидов цинка. К аналогичным выводам пришли и индийские исследователи М. Галдар и З. Магдал (1981), наблюдавшие значительное снижение подвижности этого элемента в затопленной рисовой почве из-за образования трехзамещенных фосфидов цинка. Кроме того, в области высоких значений рН необходимо учитывать влияние на растворимость и доступность цинка образования растворимых цинкоорганических комплексов и комплексных анионных форм элемента (рис. 98; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

На подвижность цинка в почве влияют и проводимые агротехнические приемы. К таким приемам, приводящим к повышению подвижности этого

элемента в почве, относятся: внесение физиологически кислых азотных удобрений, обогащение почвы органическим веществом и усиление микробиологической активности почвы. Уменьшение подвижности цинка в почве вызывают: известкование и одностороннее внесение фосфорных удобрений в повышенных дозах (Акимцев В.В., 1962).

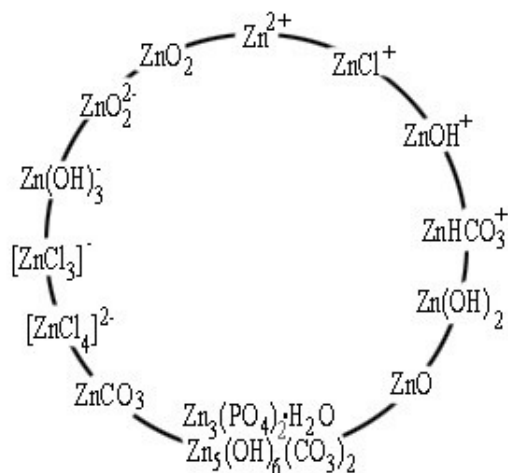


Рис. 98. Ионные формы и соединения цинка, присутствующие в почвах

Цинк – элемент, энергично мигрирующий с водой в ходе геологических и геохимических процессов. Он может также осаждаться из поверхностных и подземных вод в виде сульфидов (Тютюнова Ф.И., 1992). По данным Дж.В. Мура и С. Рамамурти (1987), содержание цинка в незагрязненных природных водах колеблется от 0,5 до 15,0 мкг/л. Массообмен цинка происходит не только в системах живое вещество – эуфотический слой океана и живое вещество – почвенный покров суши, но также в системе живое вещество планеты – атмосфера. Эродированные ветром почвенные частицы дают до 58 % цинка, поступающего из природных источников (табл. 39; Nriagu J.O., 1979).

Таблица 39. Глобальное поступление цинка в окружающую среду

Природные источники	Поступление, 10^6 кг/год	Антропогенные источники	Поступление, 10^6 кг/год
Ветровая пыль	25	Добыча и переработка цветных металлов	117,82
Лесные пожары	2,1	Производство и использование железа и стали	61,0
Вулканические частицы	7,0	Сжигание угля, нефти, бензина, древесины и отходов	127,07
Растительность	9,4	Износ шин	2,2
Морские соли, поднятые ветром	0,01	Фосфорные удобрения и другие источники	6,3
Всего	43,51	Всего	314,39

Поступление цинка с растительной продукцией составляет около 20 %. Поступление микроэлемента с морскими солями, поднимаемыми ветром, незначительно, несмотря на их большие объемы. Существующее антропогенное поступление цинка в окружающую среду значительно превышает природное.

Природные концентрации цинка в атмосферных осадках разных регионов сильно отличаются. Наименьшие значения свойственны полярным и высокогорным районам, воздух которых содержит незначительное количество пыли. Согласно В.В. Добровольского (1998), в снеге Антарктиды концентрация цинка составляет сотые доли микрограмма на литр, а в снежном покрове Шпицбергена достигает 31 мкг/л. Концентрация цинка в дождевых осадках над районами суши, не подвергающимися непосредственному техногенному загрязнению, составляет 10-40 мкг/л. Исходя из средней концентрации (20 мкг/л), можно считать, что в год на поверхность Мировой суши выпадает с атмосферными осадками $2,28 \cdot 10^6$ т цинка. По В.В. Добровольскому (1998), общую картину распределения масс цинка в биосфере можно представить следующим образом:

Резервуары	Масса цинка, т
Мировая суша	
Нижняя тропосфера	$(0,0005-0,005) \cdot 10^6$
Растительность континентов	$75 \cdot 10^6$
Педосфера – торф и лесные подстилки	$14 \cdot 10^6$
Океан	
Нижняя тропосфера	$0,0028 \cdot 10^6$
Фотосинтезирующие организмы	$0,17 \cdot 10^6$
Растворенные формы	$6800 \cdot 10^6$
Земная кора	
Осадочная оболочка	$129 \cdot 10^{12}$
Гранитный слой	$418 \cdot 10^{12}$

В ноосфере проблемы геохимии цинка весьма разнообразны. Это и геохимические поиски месторождений цинка, и загрязнение среды, и производство удобрений. Талассофильность цинка $6 \cdot 10^{-4}$ – намного выше, чем у железа и марганца. Технофильность цинка достаточно высока – $5 \cdot 10^8$, но все же ниже, чем у железа и марганца (Перельман А.И., 1989; Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

4.3.9.3. Значение цинка в жизни растений

Г. Форхгаммер еще в 1855 г. указал на присутствие цинка в золе древесных растений. Однако первые убедительные данные о содержании этого элемента в растениях различных ботанических семейств были получены лишь в 1877 г. Ф. Беллами и Г. Лешартом (Фаминцын А.С., 1989). По данным В.М. Чурбанова (1976), цинка в растениях содержится от 1 до 250 мг/кг, выращенных на территории Краснодарского края – 25-130 мг/кг сухого вещества (Борисова А.Н., 1965; Шеуджен А.Х., 1992).

Содержание цинка в растениях определяется целым рядом факторов. По мнению В.А. Алексеенко (1992), их можно условно объединить в три группы: 1) ботанические и биохимические; 2) ландшафтно-геохимические факторы, включающие геолого-минералогические; 3) метеорологические.

При прочих равных условиях содержание цинка определяется видом растений. При этом оно может меняться весьма существенно. Наиболее богаты этим элементом злаковые растения, наименее – корнеплоды; бобовые занимают промежуточное положение между ними. Эта закономерность существует при произрастании растений как при кларковых содержаниях цинка в почве, так и в условиях, где его концентрация резко повышена, и сохраняется в различных ландшафтно-геохимических и климатических зонах. Различными содержаниями цинка отличаются не только разнообразные виды растений, но и органы одного и того же растения. Так, в зерне риса содержится цинка 6,5-35,5 мг/кг, корнях – 5,0-516,0, в листьях и стеблях – 4,7-316,0 мг/кг сухой массы (Багдасаров А.Г., 1977; 1991) По данным Г.Л. Мокриевича и З.И. Шлавицкой (1972), 70 % цинка, содержащегося в зерновке, находится в зародыше и только 25 % – в эндосперме.

С увеличением содержания цинка в питательной среде неравномерность его распределения в различных органах одного и того же растения сохраняется. На содержание микроэлемента в растениях и в их различных органах оказывают значительное влияние фенологические фазы развития этих растений. Так, наибольшее содержание цинка в корнях и надземных органах риса приходится на первый период вегетации растений, включая выметывание. К фазе полной спелости зерна риса оно значительно уменьшается (Шеуджен А.Х., 1992) Существует тесная взаимосвязь между содержанием цинка в растениях и реакцией питательного раствора. С изменением величины рН питательного раствора от 4,5 до 7,5 примерно наполовину уменьшается количество его в растениях. Именно с этим фактором связано цинковое голодание растений на карбонатных почвах, содержащих значительные валовые количества цинка (Алексеев В.А., 1992).

Цинк найден во всех структурных элементах клетки и в белках цитоплазмы, но основная масса его находится в клеточном соке в виде низкомолекулярных соединений. Далее, в нисходящем порядке, он содержится в хлоропластах, ядрах, клеточных стенках и митохондриях. Цинк в растениях очень слабо реутилизируется, о чем свидетельствует большое его количество в отмерших листьях (Власюк П.П., 1968).

Дефицит, оптимум и избыток цинка в листьях большинства двудольных растений составляет соответственно 10-20, 21-150 и 151-400 мг/кг; злаков – 20-24, 25-250 и 251-400 мг/кг сухого вещества (Дуглас П.О., 1988).

В 1872 г. К.А. Тимирязев первым обратил внимание на устранение хлороза у растений при опрыскивании листьев водными растворами цинка. В 1914 г. П. Мазе установил необходимость этого элемента для роста и развития растений.

Цинк поступает в растения в форме катионов и хелатных соединений. Поглощение его корнями может быть пассивным и активным (Каракис К.Д., Рудакова Э.В., 1988). Физиологическая роль цинка в жизнедеятельности растений в значительной степени определяется его наличием в составе многих ферментов. Цинк входит в состав карбоангидразы и карбоксиллазы, участвующих в процессе дыхания. Он активирует энлазу, под действием которой происходит образование фосфоэнолпирувата из фосфоглицериновой кислоты (Каталымов М.В., 1965). Цинк входит в состав и активи-

вирует щавелевоуксусную дегидрогеназу, ответственную за образование пировиноградной кислоты и отщепление двуокиси углерода от щавелевоуксусной кислоты (Кабаков Ф.И., 1977). Поскольку пировиноградная кислота является основным звеном обмена в растительной клетке, то можно полагать, что цинк влияет на образование пировиноградной кислоты, поэтому имеет важное значение для процессов обмена веществ в растительных организмах. Другой цинксодержащий фермент – триозофосфатдегидрогеназа – участвует в окислении и фосфорилировании фосфоглицеринового альдегида с образованием дифосфоглицериновой кислоты и регулирует поступление фосфора в растения (Школьник М.Я., 1968; 1974). Одновременно цинк является компонентом алкогольдегидрогеназы, играющей определенную роль в образовании пигментного аппарата растений. Он входит в состав активного центра щелочной фосфатазы – фермента, катализирующего гидролиз β -глицерофосфата, 5-аденозилмонофосфата, АТФ и других фосфорных эфиров (Ноздрюхина Л.Р., Гринкевич Н.И., 1980). Кроме того, цинк активирует глутаматдегидрогеназу, лактатдегидрогеназу, полифенолоксидазу, пероксидазу, каталазу, гексокиназу и альдолазу (Мокриевич Г.Л., Шлавицкая З.И., 1972). Важна его роль в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в тканях растений. В частности, установлено усиление восстановительных процессов под воздействием этого микроэлемента (Албертс Б., Брей Д., Льюис Дж. и др., 1986).

Цинк необходим для роста и развития растений. В частности, он принимает участие в метаболизме стимуляторов и ингибиторов роста, а также нуклеиновых кислот и белков, т. е. тех звеньев обмена веществ, которые, как правило, определяют ростовую реакцию растений (Хох Ф., Валли Б., 1962). Еще в 40-х гг. XX в. F. Soog, выращивая томаты в питательных растворах с различным содержанием цинка, обнаружил, что при недостатке цинка удлинение стебля продолжается лишь до тех пор, пока не исчерпывается количество имевшегося цинка. В стеблях и терминальных почках таких растений не было найдено ауксинов, а в листьях их количество было очень низко. Малейший недостаток цинка уменьшал содержание ауксинов до появления видимой приостановки роста. Добавление цинка в питательный раствор, где выращивались растения, страдающие от недостатка этого элемента, восстанавливало у них нормальное содержание ауксина, а затем и рост. Следовательно, влияние цинка на рост и развитие растений осуществляется через действие его на ауксины. Как показали исследования Т.А. Крупниковой и В.Н. Давыдовой (1972), у растений, испытывающих цинковую недостаточность, снижается уровень не только свободных, но и связанных ауксинов. Косвенным доказательством того, что при недостатке этого микроэлемента падает содержание ауксинов, является и тот факт, что одновременно с уменьшением содержания ауксинов и задержкой роста у цинкдефицитных растений отмечается значительное снижение количества воды, в поступлении которой в клетку немаловажная роль принадлежит ауксинам. Как следует из сводки Э.В. Рудаковой и К.Д. Каракиса (1976), снижение содержания ауксинов у цинкдефицитных растений может произойти из-за их преждевременного разрушения или задержки синтеза этих фитогормонов. М.Я. Школьник, Т.А. Парибок и В.Н. Давыдова (1967) объясняют снижение содержания ауксинов у растений, испытывающих цинковую

недостаточность, ухудшением биосинтеза предшественника индолилуксусной кислоты – триптофана. М.Я. Школьник (1974) связывает снижение содержания триптофана у цинкдефицитных растений с резким снижением активности фермента триптофансинтетазы, увеличением активности фосфатаз и разрушением пиридоксальфосфата, принимающего участие в синтезе этой аминокислоты. Другой причиной угнетения синтеза триптофана при недостатке цинка он считает нарушение в обмене витаминов В₁ и В₆, играющих важную роль в этом синтезе. И.А. Чернавина (1970), подытоживая результаты исследований по влиянию цинка на рост и развитие растений, называет одной из основных причин этого влияния участие микроэлемента в ауксиновом обмене и особенно индолилуксусной кислоты.

Цинк принимает активное участие в азотном обмене растений. Недостаток его приводит к значительному накоплению небелковых соединений азота – амидов, аминокислот. Следует отметить, что содержание аминного азота увеличивается еще до появления типичных симптомов цинковой недостаточности. Накопление у цинкдефицитных растений растворимых азотных соединений свидетельствует о нарушениях в синтезе белка. Содержание белка у растений при недостатке цинка уменьшается. Одной из причин угнетения белкового синтеза у растений, испытывающих цинковую недостаточность, является нарушение в образовании триптофана и других аминокислот, а также на дальнейших превращениях аминокислот, ведущих к синтезу белка. Цинк связан с синтезом пептидов, что и обуславливает его участие в белковом обмене растений. Доводом такого предположения послужило вхождение цинка в состав пептидаз, в частности карбоксипептидазу. Однако, по мнению М.Я. Школьника (1974), влияние цинка на синтез белка в большей степени осуществляется через цинксодержащий фермент глутаматдегидрогеназу.

Имеются данные о положительном влиянии цинка на конформацию белков (Школьник М.Я., 1983). Цинк принимает непосредственное участие в биосинтезе хлорофилла. Увеличение концентрации хлорофилла в растениях под действием этого элемента связано, вероятно, с его стимулирующим влиянием на образование порфобилиногена и, возможно, превращение порфиринов. Определенную роль в увеличении накопления хлорофилла в растениях на поздних этапах онтогенеза играет и стабилизирующее влияние цинка на прочность связи хлорофилла с белково-липидным носителем. В присутствии цинка в хлоропластах создаются весьма благоприятные функционально-структурные условия, обеспечивающие такую направленность процессов метаболизма хлорофилла *б*, которая обуславливает его интенсивное накопление (Порохневич Н.В., 1973). Цинк принимает активное участие в синтезе ДНК и способствует усилению прочности связи хлорофилла с белком, предохраняя его от преждевременного распада (Рудакова Э.В., Каракис К.Д., 1976). Принимая непосредственное участие в синтезе хлорофилла, цинк повышает интенсивность фотосинтеза и углеводного обмена у растений.

Цинк, являясь компонентом дыхательных ферментов энолазы, альдолазы, гексопиназы и триозофосфатдегидрогеназы, существенно влияет на процессы дыхания у растений. Цинк участвует в процессах оплодотворения и развития зародыша (Власюк П.А., 1968; Тома С.И., 1984).

В целом цинк оказывает существенное влияние на поступление и содержание в растениях элементов минерального питания, в частности, – на поступление и обмен фосфора в растения. При недостатке цинка увеличивается поступление фосфора в растения и усиливается его транспорт из корней в надземные органы, где он накапливается в больших количествах в виде неорганических соединений. Улучшение питания растений цинком ограничивает избыточное поступление в них фосфора и оказывает положительное влияние на его утилизацию (Ринькис Г.Я., Ноллендорф В.Ф., 1982).

Цинк способствует более энергичному поглощению растениями бора, меди, но уменьшает поступление в них калия, марганца, кадмия, свинца и железа (Минеев В.Г., 1984). Цинк повышает устойчивость растений к неблагоприятным условиям среды. В частности, имеются данные о положительном влиянии его на засухоустойчивость, зимостойкость, а также устойчивость к грибковым и бактериальным заболеваниям.

Симптомом цинкового голодания у растений является возникновение хлоротичных пятен между жилками листьев, преждевременное созревание растений и резкое снижение их продуктивности. Цинковая недостаточность у риса проявляется в виде ослабления роста, побледнения окраски листьев и появления бурых пятен, напоминающих ржавчину, на нижних листьях.

Избыточное содержание цинка в питательной среде также подавляет рост и развитие растений, вызывает хлороз листьев и нарушает механизм избирательного поглощения корневой системой питательных элементов. Отрицательное действие микроэлемента на рис начинает проявляться при содержании цинка в почве больше 140 мг/кг.

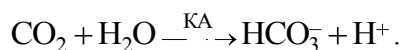
4.3.9.4. Цинк в организме человека и животных

Цинк как один из биогенных элементов постоянно присутствует в тканях животных. По количественному содержанию в организме животных цинк занимает среди микроэлементов одно из первых мест. Он влияет на рост, развитие и воспроизводительную функцию животных, процессы костеобразования, кроветворения, необходим для нормального развития эмбриональных тканей, связан с обменом белков, углеводов, жиров, нуклеиновых кислот, минеральных веществ и водным обменом. Цинк оказывает стабилизирующее действие на мембраны клеток в результате образования стабильных цинкпротеидных комплексов (Кальницкий Б.Д., 1985).

Суточная потребность человека в этом элементе составляет 5-20 мг. Усвоение происходит главным образом в двенадцатиперстной кишке и дистальном отрезке тонкого кишечника. В организме человека больше всего цинка в мышцах (65 %) и костях (20 %). Остальное количество микроэлемента приходится на плазму крови, печень, эритроциты. Наибольшая концентрация цинка – в предстательной железе.

Цинк в плазме содержится в двух формах: прочносвязанной с глобулином (около $\frac{1}{3}$) и слабосвязанной с альбумином (около $\frac{2}{3}$). Цинк эритроцитов легко обменивается и почти весь находится в карбоангидразе, в то время как лейкоцитов не обменивается цинком плазмы (Ноздрюхина Л.Р., Гринкевич Н.И., 1980).

Цинк не проявляет переменной валентности. Видимо, поэтому его биокомплексы принимают участие во многих биохимических реакциях гидролиза, идущих без переноса элементов. Ион цинка входит в состав более 40 металлоферментов, катализирующих гидролиз эфиров и белков. Одним из основных цинксодержащих ферментов является карбоангидраза, обеспечивающая гидратацию диоксида углерода:



Протекание этой реакции обуславливает нормальное дыхание (Москалев Ю.И., 1985).

К цинк содержащим ферментам относится карбоксипептидаза, которая катализирует расщепление полимеров, имеющих свободную карбоксильную группу. Широко распространена в организме глутаматдегидрогеназа. Катализирует обратимое окислительное дезаминирование глутаминовой кислоты. В почках, лейкоцитах и кишечнике содержится дипептидаза, которая катализирует гидролиз дипептидов с образованием двух аминокислот. Цинк входит в состав малатдегидрогеназы – катализирующей окисление яблочной кислоты в присутствии НАД с образованием НАДН и оксалоуксусной кислоты. К цинксодержащим ферментам, играющим важную роль в жизнедеятельности человека и животных относится щелочная фосфатаза (Ноздрюхина Л.Р., Гринкевич Н.И., 1980).

При недостатке цинка в организме животных наблюдается утолщение и укорочение конечностей. При гистологических исследованиях обнаруживаются типичные изменения в эпифизарном хряще. Клетки хрящевой ткани, расположенные вблизи кровеносных сосудов, лучше снабжаются цинком и благодаря этому не изменяются, тогда как недостаток элемента в клетках, удаленных от сосудов, приводит к разрастанию внеклеточного матрикса и, в конечном итоге, к утолщению костной ткани. У животных при недостатке цинка в рационе наблюдаются нарушения роста и развития эпидермальных тканей. Наиболее изученным заболеванием, возникающим из-за недостатка цинка и проявляющемся в типичных изменениях эпителиальных структур, является паракератоз свиней. У больных животных поверхность кожи покрывается сыпью и струтьевидными уплотнениями, а позднее на пораженном участке обнаруживается бактериальная инфекция (Кальницкий Б.Д., 1985).

Дефицит цинка и повышенные концентрации свинца и кадмия являются одними из основных причин развития анемии при рахите, что подтверждено корреляционными связями в содержании вышеуказанных элементов, уровней гемоглобина и числом эритроцитов (Скальный А.В., Быков А.Т., Яцык Г.В., 2002).

4.4. Ультрамикроэлементы

4.4.1. Барий

В чистом виде в земле бария нет, в минералах он связан прочно... В небольшой концентрации соли бария содержатся во многих минеральных водах и морской воде. Малое содержание в этом случае плюс, а не минус, ибо все соли бария, кроме сульфата, ядовиты.

А.А. Гусовский, 1977

4.4.1.1. Химия и история открытия бария

Барий – химический элемент II группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 56 и атомной массой 137,34; серебристо-белый металл. В природе встречаются семь стабильных изотопов бария: ^{130}Ba , ^{132}Ba , ^{134}Ba , ^{135}Ba , ^{136}Ba , ^{137}Ba и ^{138}Ba , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 0,106; 0,101; 2,417; 6,592; 7,854; 11,230 и 71,700 %. Кроме того, известны радиоактивные изотопы: ^{136}Ba , ^{128}Ba , $^{131\text{m}}\text{Ba}$, ^{131}Ba , $^{133\text{m}}\text{Ba}$, ^{133}Ba , $^{135\text{m}}\text{Ba}$, $^{137\text{m}}\text{Ba}$, ^{139}Ba , ^{140}Ba , ^{141}Ba и ^{142}Ba с периодом полураспада соответственно 96,5 мин, 2,43 сут., 14,6 мин, 11,8 сут., 38,9 ч, 10,74 г., 28,7 ч, 2,552 сут., 82,7 мин, 12,74 сут., 18,27 мин, и 10,6 мин. Изотопы ^{131}Ba и ^{133}Ba получают при облучении стабильного бария нейтронами в реакторе. Изотопы с массовыми числами 138-145 – продукты деления урана. $^{137\text{m}}\text{Ba}$ является продуктом распада ^{137}Cs , с которым быстро приходит в состояние равновесия. Изотопы ^{133}Ba и $^{137\text{m}}\text{Ba}$ используют в качестве стандартов в гамма-спектрометрии.

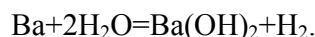
Электронная структура атома бария $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^0 5f^0 6s^2$; атомный радиус 217,3, ковалентный – 198, ионный: Ba^{2+} – 143 пм; электроотрицательность: по Полингу 0,89, по Оллреду 0,97; эффективный заряд ядра по Слейтеру 2,85, по Клементи 7,58, по Фрезе-Фишеру 10,27 (Эмсли Дж., 1993).

Сульфат бария (тяжелый шпат) BaSO_4 впервые привлек к себе внимание алхимиков в 1602 г. В этом же году В. Касциорало, сапожник из Болонии, заметил, что тяжелый шпат после прокаливания с органическими веществами и охлажденный затем до комнатной температуры, начинает светиться красноватым светом, т. е. приобретает способность фосфоресцировать. Камень получил множество названий: болонский фосфор, болонский камень, солнечный камень, болонский светящийся камень.

Долгое время тяжелый шпат путали с известняком, считая эти минералы за две разновидности одного и того же соединения. В 1774 г. шведский химик Карл Вильгельм Шееле и его друг Юхан Готлиб Ган исследовали один из самых тяжелых минералов – тяжелый шпат BaSO_4 , и выделили неизвестную раньше «тяжелую землю». К последней четверти XVIII в. оксид бария уже был известен достаточно хорошо; высказывались предположения, что он содержит неизвестный металл. Эта точка зрения находит подтверждение в «Учебнике химии» А. Лавуазье, выпущенном в 1789 г. В «Таблице простых тел» барит относится к числу простых тел. Однако получить новый металл удалось лишь в 1808 г. Х. Дэви, подверг-

нуд электролизу мокрую баритовую землю. Следует отметить, что в том же 1808 г., несколько раньше Х. Дэви, Йенс Якоб Берцелиус с сотрудниками получил амальгаму бария. Так появился элемент барий. Свое название он получил от греческого слова барос – «тяжелый», т. к. его минералы и оксид были впервые охарактеризованы как имеющие большую массу (Гусовский А.А., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Барий относится к щелочноземельным металлам и по химическим свойствам сходен с кальцием и стронцием, превосходя их по активности. Барий реагирует с большинством других элементов, образуя соединения, в которых он, как правило, двухвалентен. На воздухе барий быстро окисляется, образуя на поверхности пленку из окиси (а также перекиси и нитрида Ba_3N_3). При нагревании легко воспламеняется и горит желто-зеленым пламенем. Энергично разлагает воду, образуя бария гидроксид:



Из-за химической активности барий хранят под слоем керосина. Оксид BaO – бесцветные кристаллы; на воздухе она легко переходит в карбонат $BaCO_3$, с водой энергично взаимодействует, образуя $Ba(OH)_2$. Нагреванием BaO на воздухе до температуры $500^\circ C$ получают перекись BaO_2 , разлагающуюся при $700^\circ C$ на BaO и O_2 . Нагреванием перекиси с кислородом под высоким давлением получена высшая перекись BaO_4 – вещество желтого цвета, разлагающееся при $50-60^\circ C$. С галогенами и серой барий соединяется, образуя галогениды (например, $BaCl_2$) и сульфид BaS , с водородом – гидрид BaH_2 , бурно разлагающийся водой и кислотами. Из обычно применяемых солей бария хорошо растворимы бария хлорид $BaCl_2$ и другие галогениды, нитрат $Ba(NO_3)_2$, сульфид BaS , хлорат $Ba(ClO_3)_2$, трудно растворимы – бария сульфат $BaSO_4$, бария карбонат $BaCO_3$ и хромат $BaCrO_4$ (Романьков Ю.И., 1970).

4.4.1.2. Биогеохимия бария

Кларк бария земной коры и почвы равен $0,05\%$, морской воды – $5 \cdot 10^{-6}$, растений – $1 \cdot 10^{-4}$, животных – $1 \cdot 10^{-5}\%$, технофильность – $2 \cdot 10^7$ (Перельман А.И., 1989). В свободном состоянии барий в природе не встречается. Из минералов наибольшее значение имеют барит (тяжелый шпат) $BaSO_4$ и виверит $BaCO_3$. Этот элемент слабо концентрируется в кислых изверженных породах и значительно – в гидротермальных рудах, содержащих минералы барит и виверит. Накапливается барий в сланцах и глинистых осадочных породах (табл. 40; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 40. Содержание бария в магматических и осадочных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,5–25	Глины	500–800
Основные	250–400	Сланцы	500–800
Средние	600–1000	Песчаники	100–320
Кислые	400–1200	Известняки	50–200

В почвообразующих породах Краснодарского края содержание бария колеблется от 388 до 1047 мг/кг (табл. 41; Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973). Сравнительно равномерно барий распределен в лессовидных породах и аллювиальных отложениях. При прочих равных условиях этого элемента больше в тяжелых породах (Виноградов А.П., 1957; Тонконоженко Е.В., 1969).

Таблица 41. Содержание бария в почвообразующих породах Краснодарского края, мг/кг

Порода	Содержание	Порода	Содержание
Лессовидные тяжелые суглинки	443–906	Аллювий глинистый	472–943
Лессовидные глины	554–1047	Аллювий суглинистый	388–399
Делювий глинистый	664–828	Элювий глинистых сланцев	897–1029

В геохимических процессах барий обычно ассоциируется с K^+ из-за большой близости их ионных радиусов, поэтому он присутствует в основном в составе щелочного полевого шпата и биотита. Барий, высвобождающийся при выветривании, малоподвижен, поскольку он легко осаждается в виде сульфатных и карбонатных солей, сильно адсорбируется глинами и концентрируется в минералах и конкрециях, содержащих марганец и фосфор. Корки, образующиеся на поверхности почв в аридном климате, всегда обогащены этим элементом.

Концентрации бария в верхнем слое почв и в материнских породах имеют сходные пределы колебаний. По данным А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), содержание этого элемента в почвах мира изменяется от 19 до 2368 мг/кг. Почвы Русской равнины его содержат 100–1500 мг/кг. Барием более богаты почвы тундры – 1000 мг/кг, меньше его содержат подзолистые – 600, черноземы и лесные почвы – 400, сероземы – 300, меньше всего содержат этого элемента красноземы – 100 мг/кг (Виноградов А.П., 1957).

Содержание бария в почвах Краснодарского края часто примерно в 1,5–2 раза, а в некоторых горно-лесных бурых, а также луговых и лугово-черноземовидных почвах пойм – в 3–4 раза больше среднего для почв бывшего Советского Союза (500 мг/кг). Содержание бария в легких, особенно аллювиально-луговых, почвах нередко меньше среднего для бывшего СССР (табл. 42; Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973).

Таблица 42. Содержание бария в почвах Краснодарского края, мг/кг

Почвы	Содержание	Почвы	Содержание
Черноземы: слабогумусные	443–646	Аллювиально-луговые	388–399
малогумусные карбонатные	758–823	Лугово-болотные	472–631
малогумусные выщелоченные	653–906	Серые лесные и лесостепные	664–828
среднегумусные выщелоченные	1047	Бурые горно-лесные	897–1029
слитые	554–625	Перегнойно-карбонатные	286–590
Лугово-черноземные	665–943	Горно-луговые	515–700

Сравнительно одинаковое содержание бария характерно для почв черноземного типа, неравномерное – для почв речных пойм и особенно горной зоны. Разнообразие в содержании этого элемента в почвах пойм обусловлено, прежде всего, неоднородностью их гранулометрического состава. Обычно более богаты барием тяжелые почвы. В горной зоне неоднородное распределение бария в почвах определяется разнообразием почвообразующих пород. Наибольшая неоднородность распределения и низкое среднее содержание бария характерны для перегнойно-карбонатных и горно-луговых почв.

Барий находится в почвах либо в силикатах, например, калиевом полевоом шпате и гидрослюдах, либо в виде карбонатов и бикарбонатов или сульфатов. При этом, если в почвах много хлор-иона, то Ba^{2+} выносится постепенно в виде хлоридов. Согласно приводимым А.П. Виноградовым (1957) сведениям, барий силикатов легче извлекается почвенными водами, чем $BaSO_4$. На долю растворимых форм этого элемента (извлекаемых 0,5 н. CH_3COOH) приходится всего лишь 1 % от валового его содержания в почвах.

Наибольшее количество бария содержится в гумусовом горизонте почв. С глубиной содержание его постепенно убывает. Такое распределение бария соответствует изменению содержания перегноя и илистой фракции по профилю почвы. Аккумуляция этого элемента в верхнем горизонте проявляется довольно четко и вызвана в основном действием биогенного фактора (Лукашев К.И., Петухова Н.Н., 1970).

В поверхностных слоях вод Мирового океана содержится $4,7 \cdot 10^{-7}$ % бария. С глубиной его концентрация несколько возрастает – $9,3 \cdot 10^{-7}$ – $20 \cdot 10^{-7}$ % (Эмсли Дж., 1993). Предельно допустимая концентрация бария в воде, используемой для бытовых целей, – 4 мг/л.

Барий впервые был найден К.В. Шееле и А. Бедкером в золе *Fucus*. В 1874 г. Н. Dworzak обнаружил этот элемент в египетской пшенице. По его данным, стебли этого растения оказались беднее барием, чем листья, почти в три раза; 5,506 г листьев заключали 0,0049 г бария, между тем как в 5,806 г золы стебля найдено было всего 0,0015 г бария (Фаминцын А.С., 1989).

Согласно многочисленным аналитическим данным, барий присутствует во всех органах растений; его содержание в золе растения зависит от количества этого элемента в почве и колеблется от 0,06-0,20 до 3 % (на месторождения барита). Коэффициент накопления бария (барий в золе/барий в почве) у травянистых растений равен 0,2-0,6, у древесных – 1-30. Концентрация бария больше в корнях и стеблях, меньше – в листьях; она увеличивается в процессе вегетации растения. Согласно сводке А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), фоновое содержание бария в растениях варьирует в пределах 1-198 мг/кг сухой массы, достигая наибольших значений в листьях злаков и бобовых и наименьшее – в зерне и фруктах (табл. 43).

К.И. Лукашев и Н.Н. Петухова (1970) отмечают довольно равномерное содержание бария в растениях Белоруссии – $(1,0-2,0) \cdot 10^{-2}$ %, и только осочки характеризуются очень низкими концентрациями этого элемента ($0,3 \cdot 10^{-2}$ %). Выявлены несколько более высокие концентрации бария в древесных растениях по сравнению с полукустарничками и травами.

Поглощение бария корневой системой связано как с конвективным переносом, так и с обменной диффузией. Его поглощение во многом зависит

от реакции среды: с подкислением этот процесс возрастает, а подщелачивание, наоборот, ограничивает его. В реакциях метаболита кальций частично может заменяться барием.

Таблица 43. **Содержание бария в растениях**, мг/кг сухой массы

Растение	Исследуемая ткань	Содержание	
		пределы колебаний	среднее
Злаки	зерно	4,2–6,6	5,5
	солома	132–181	160
Кукуруза сахарная	зерно	–	0,034
Фасоль	бобы	1–15	8
Капуста	листья	–	4,8
Салат-латук	листья	–	9,4
Морковь	корнеплоды	2–50	13
Лук	луковицы	3–75	12
Картофель	клубни	1,3–35	5
Помидоры	плоды	–	2
Яблоня	плоды	–	1,4
Апельсин	плоды	–	3,1
Клевер	вегетативная масса	142–198	170
Люцерна	вегетативная масса	–	100

При нормальном обеспечении кальцием включение в питательный раствор 1-10 мг-экв./л бария не угнетает рост растений. Умеренная токсичность бария проявляется при содержании в золе 220 мг/кг этого элемента, высокая – при содержании 1-2 % бария в сухом веществе. Возможное токсичное действие бария на растения может быть существенно понижено внесением солей кальция, магния и серы в среду развития растений. Антагонистическое взаимодействие между этими элементами и барием может проявляться как в тканях растений, так и в почвах (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Биологическая роль бария пока изучена слабо. По имеющимся данным, барий повышает энергию прорастания и всхожесть семян, урожай плодов, их сахаристость и количество витамина С (Сапрыкин Ф.Я., 1984). Нами установлено стимулирующее воздействие этого элемента на прорастание семян и рост растений риса. Причем, положительное действие бария наблюдалось как при предпосевной обработке семян, так и при некорневой подкормке растений риса.

У человека и животных барий присутствует в костях, артериях, поджелудочной железе, сыворотке крови, в мозге. Относительно много бария в сетчатой оболочке глаз (Сапрыкин Ф.Я., 1984). А.И. Войнар (1960) предполагал, что в пигментной оболочке глаза барий находится в виде соединений, играющих роль флюоресцирующего экрана, увеличивающего интенсивность освещения световоспринимающего слоя сетчатки.

В процессах метаболизма барий ведет себя подобно кальцию и стронцию. Однако он всасывается в кровь хуже, а выводится гораздо быстрее,

чем эти элементы. Значительную роль в дискриминации бария играет желудочно-кишечный тракт. Во всем организме человека содержание бария считают равным 22 мг, из них в скелете – 20 мг; а суточное поступление бария с пищей и водой – 0,75 мг (Москалев Ю.И., 1985).

Растворимые соли бария очень ядовиты, поэтому накопившие их растения являются источником отравления животных. Острое заболевание, вызванное употреблением животными трав, произрастающих в биогеохимических провинциях с повышенным содержанием бария, характеризуется развитием кратковременного агранулоцитарного синдрома и анемии гиперхромного типа, обусловленных быстрым, но проходящим подавлением костномозгового кроветворения, геморрагическим диатезом (Калистратова В.С., 1990).

4.4.2. Бериллий

Открытый еще в XVIII в., бериллий 100 лет оставался «безработным» элементом, хотя химикам уже были известны его уникальные свойства. Для того, чтобы эти свойства перестали быть «вещью в себе», требовался определенный уровень развития науки. В 30-х гг. академик А.Е. Ферсман называл бериллий металлом будущего. Сейчас о бериллии можно и должно говорить как о металле настоящего.

К.А. Капустинская, 1977

4.4.2.1. Химия и геохимия бериллия

Бериллий – химический элемент II группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 4 и атомной массой 9,0122; легкий светло-серый металл. Имеет один стабильный изотоп ${}^9\text{Be}$. Кроме того, известны радиоактивные изотопы бериллия: ${}^7\text{Be}$ и ${}^{10}\text{Be}$ с периодом полураспада соответственно 53,29 сут. и $1,6 \cdot 10^6$ лет. Изотопы ${}^7\text{Be}$ и ${}^{10}\text{Be}$ образуются в атмосфере в результате воздействия космических лучей на ядра азота и кислорода. Примеси этих изотопов обнаружены в дожде, снеге, воздухе, метеоритах и морских отложениях. ${}^{10}\text{Be}$ аккумулируется также в морских илах и ископаемых костях. Изотоп ${}^7\text{Be}$ используют в методе меченых атомов в качестве индикатора.

Электронная структура атома бериллия: $1s^2 2s^2$; атомный радиус 113,3, ковалентный – 89, ионный: Be^{2+} – 34 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,57, по Оллреду 1,47; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,95, по Клементи 1,91, по Фрезе-Фишеру 2,27 (Эмсли Дж., 1993).

В периодической системе Д.И. Менделеева найдется немного элементов, история которых, подобно истории бериллия, уходит в далекое–далекое прошлое. ...Свыше двух тысячелетий назад в безводной пустыне Нубии, где находились знаменитые изумрудные копи царицы Клеопатры, рабы добывали чудесные кристаллы зеленого камня. Караваны верблюдов доставляли изумруды к берегам Красного моря, а оттуда они попадали во дворцы владетелей стран Европы, Ближнего и Дальнего Востока – византийских императоров, персидских шахов, китайских богдыханов, индийских раджей. Ве-

ликолепным блеском, чистотой окраски, красотой игры – то густо-зеленый, почти темный, то сверкающий ослепительной зеленью – изумруд во все времена пленял человека. Римский император Нерон любил смотреть через большой кристалл изумруда на бои гладиаторов. «Он зелен, чист, весел и нежен, как трава весенняя...» – писал об изумруде А.И. Куприн.

Наряду с другими драгоценными и полудрагоценными камнями, изумруды украшали ризы священников в Древней Иудее, о чем свидетельствует Библия (Книга Исход, 28; 17-20): «И вставь в него (в наперсник) оправленные камни в четыре ряда. Рядом: рубин, топаз, изумруд. Второй ряд: карбункул, сапфир и алмаз. Третий ряд: яхонт, агат и аметист. Четвертый ряд: хризолит и яспис...»

С открытием Америки в историю зеленого камня была вписана новая страница. В могилах и храмах Мексики, Перу, Колумбии испанцы обнаружили громадное количество крупных темно-зеленых изумрудов. За несколько лет испанцы разграбили эти сказочные богатства. Найти же место, где добывался чудесный самоцвет, им долго не удавалось. И только в середине XVI в. завоеватели Америки сумели, наконец, овладеть тайной инков и проникнуть к сокровищам изумрудных копей Колумбии. Редкий по красоте колумбийский изумруд царил в ювелирном деле до XIX в. В 1831 г. уральский смолокур Максим Кожевников, собирая валежник в лесу близ небольшой речушки Токовой, нашел первый русский изумруд. Крупные ярко-зеленые изумруды Урала быстро получили признание ювелиров всего мира.

В 1834 г. на одном из уральских приисков был найден громадный красивый изумруд весом 2 кг 226 г. Будучи не в силах расстаться со сказочным камнем, «командир» Екатеринбургской гранильной фабрики Каковин не стал афишировать это событие, а постарался понадежнее спрятать изумруд. Но, видимо, слухи об уникальной находке дошли до Петербурга. Во всяком случае, оттуда неожиданно нагрянула ревизия. Камень нашли и увезли в столицу, а «командира» посадили в тюрьму, где он покончил жизнь самоубийством. В Петербурге камень также не попал в государственную казну. Сначала он «погостил» у графа Перовского, затем перекочевал к князю Кочубею. В 1905 г., после разграбления имения Кочубеев, изумруд оказался в Вене, где его за большие деньги приобрело русское правительство. Сейчас чудо-камень украшает коллекцию Минералогического музея Российской Академии наук в Москве.

Изумруд – один из многих минералов бериллия. Голубовато-зеленый, цвета морской воды аквамарин и вишнево-розовый воробьевит, винно-желтый гелиодор и желтовато-зеленый берилл, чистейшей воды фенакит и нежный синий эвклаз, прозрачный зеленый хризоберилл и его удивительная разновидность – александрит, густо-зеленый днем и малиновый при искусственном освещении («зеленое утро и кровавый вечер» – образно описал его Н.С. Лесков), – вот лишь некоторые, но, пожалуй, наиболее именитые представители семейства бериллиевых самоцветов.

В Горном музее Санкт-Петербурга есть интересный экспонат – полуметровый кристалл берилла. В блокадную зиму 1942 г. вражеский снаряд пробил крышу здания и разорвался в главном зале. Осколки серьезно

повредили кристалл и, казалось, что ему уже не найдется места в экспозиции музея. Но несколько лет назад после кропотливой ювелирной работы художников-реставраторов камень был восстановлен в первоначальном виде. Сейчас о пережитой им операции напоминают лишь два проржавевших снарядных осколка, вмурованных в пластину из органического стекла, да пояснительная табличка, рассказывающая об этом экспонате.

Не удивительно, что бериллиевые камни-самоцветы издавна привлекали внимание не только любителей драгоценностей, но и химиков. Одним из первых задался изучением бериллов в 1779 г. профессор химии в Берлинской Академии наук Ф. Ахард – ученый, прославившийся разработкой промышленного получения сахара из сахарной свеклы. Судя по результатам его химических анализов, в бериллах содержалось: 21,7 % оксида кремния, 60,05 % оксида алюминия, 5,02 % оксида железа, 8,3 % оксида кальция. В сумме получилось 95,07 %, т. е. почти 5 % не хватало до 100, но, к сожалению Ф. Ахард не сделал отсюда никаких выводов. Неудача постигла и его соотечественника И. Биндхейма. Не избежал разочарования и крупнейший химик-аналитик своего времени М. Клапрот. Последний «не добрал» 2 % до 100 (66,25 % кремнезема, 31,25 % глинозема, 0,5 % оксида железа, итого 98 %). Куда исчезли 2 %, ученый не знал, и объяснить не пытался. Первый, кому удалось открыть бериллий, был французский химик Луи Никола Воклен. Днем рождения этого элемента следует считать 14 февраля 1798 г., когда Л.Н. Воклен в Парижской Академии наук сделал доклад «Об аквамарине, или берилле, и открытии новой земли в этом минерале». Редакция журнала «*Annales de chimie*», опубликовавшего работу Воклена, предложила для открытой им «земли» название «глицина» (от греч. γλυκύς – сладкий) из-за сладкого вкуса ее солей. Однако известные химики М. Клапрот и А. Экеберг сочли это название неудачным, т. к. соли иттрия также имеют сладковатый вкус. В их работах «земля», открытая Л.Н. Вокленом, называется берилловой. Тем не менее, в научной литературе XIX в., вплоть до 60-х гг., элемент № 4 сплошь и рядом называется «глицием», «глицинием» или «глюцинием». Ныне это название сохранилось только во Франции. Интересно отметить, что с предложением назвать элемент № 4 бериллием еще в 1814 г. выступал харьковский профессор Ф.И. Гизе.

Спустя 30 лет после открытия окисла бериллия Л.Н. Вокленом Ф. Велер и А. Бюсси получили порошкообразный металл, содержащий много примесей. Чистый бериллий был получен в 1898 г. П. Лебо электролизом бериллиевофтористого натрия.

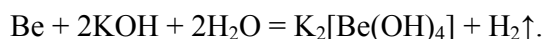
Сходство бериллия с алюминием принесло немало хлопот и автору периодического закона Д.И. Менделееву. Именно из-за этого сходства в середине XIX в. бериллий считали трехвалентным элементом с атомным весом 13,8. Но, будучи помещен в таблице между углеродом и азотом, как того требовал его атомный вес, бериллий вносил полную путаницу в закономерное изменение свойств элементов. Это было серьезной угрозой периодическому закону. Однако Д.И. Менделеев был уверен в правильности открытой им закономерности и доказывал, что атомный вес бериллия определен

неверно, что бериллий должен быть не трехвалентным, а двухвалентным элементом «с магнезиальными свойствами». Исходя из этого, ученый поместил бериллий во вторую группу периодической системы вместе с двухвалентными щелочноземельными металлами, исправив его атомный вес на 9.

Первое подтверждение своих взглядов Д.И. Менделеев нашел в одной из малоизвестных работ русского химика И.В. Авдеева, который считал, что окись бериллия химически подобна окиси магния. А в конце 70-х гг. XIX в. шведские химики Ларс Фредерик Нильсон и Отто Петерсон (некогда бывшие самыми яркими сторонниками мнения о трехвалентном бериллии), повторно определив атомный вес бериллия, нашли его равным 9,1.

Так бериллий, бывший первым камнем преткновения на пути периодического закона, только подтвердил его всеобщность. Благодаря периодическому закону стала понятна физическая и химическая сущность бериллия. Образно говоря, бериллий получил, наконец, свой «паспорт» (Капустинская К.А., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Атом бериллия имеет только два электрона на предвнешнем электронном уровне, в отличие от атомов других элементов II А-подгруппы, у которых на этом уровне по 8 электронов. Кроме того, у атома бериллия наименьший радиус. Поэтому этот элемент проявляет диагональное сходство с алюминием. Подобно алюминию он растворяется не только в кислотах, но и в щелочах с образованием тетрагидроксобериллита:



В химических соединениях бериллий двухвалентен ($2s^2$). Он обладает высокой химической активностью, но компактный металл устойчив на воздухе благодаря образованию тонкой и прочной пленки окиси BeO. При нагревании выше 800°C быстро окисляется. С водой до 100°C бериллий практически не взаимодействует. Легко растворяется в плавиковой, соляной, разбавленной серной кислотах, слабо реагирует с концентрированной серной и разбавленной азотной кислотами и не реагирует с концентрированной азотной. Растворяется в водных растворах щелочей, образуя соли бериллаты. При комнатной температуре реагирует с фтором, а при повышенных – с другими галогенами и сероводородом. Взаимодействует с азотом при температуре выше 650°C с образованием нитрида Be_3N_2 и при температуре выше 1200°C с углеродом, образуя карбид Be_2C . С водородом практически не реагирует во всем диапазоне температур. Гидрид бериллия получен при разложении бериллийорганических соединений и устойчив при температуре до 240°C . При высоких температурах бериллий взаимодействует с большинством металлов, образуя бериллиды; с алюминием и кремнием дает эвтектические сплавы. Растворимость примесных элементов в бериллии чрезвычайно мала. Мелкодисперсный порошок бериллия сгорает в парах серы, селена, теллура. Расплавленный бериллий взаимодействует с большинством окислов, нитридов, сульфидов и карбидов. Единственно пригодным материалом тиглей для плавки бериллия служит бериллия окись.

Гидроокись $\text{Be}(\text{OH})_2$ – слабое основание с амфотерными свойствами. Соли бериллия сильно гигроскопичны и за небольшим исключением (фосфат, карбонат) хорошо растворимы в воде, их водные растворы вследствие гидро-

лиза имеют кислую реакцию. Фторид BeF_2 с фторидами щелочных металлов и аммония образует фторбериллаты, например Na_2BeF_4 , имеющие большое промышленное значение. Известен ряд сложных бериллийорганических соединений, гидролиз и окисление некоторых из них протекают со взрывом.

4.4.2.2. Биогеохимия бериллия

Кларк бериллия земной коры равен $3,8 \cdot 10^{-4} \%$, почвы – $2 \cdot 10^{-4}$, морской воды – $8,8 \cdot 10^{-12}$, растений – $0,12 \cdot 10^{-4}$, животных – $0,3 \cdot 10^{-6} \%$; талассофильность – $1,5 \cdot 10^{-7}$ (Перельман А.И., 1989).

Бериллий – типичный литофильный элемент. Известно 55 эндогенных и экзогенных минералов бериллия. Главнейшие из них: берилл, фенакит, берtrandит, гельберtrandит, хризоберилл, гельвин, гентгельвин, бавенит, эвклаз, бериллийсодержащий маргарит и лейкофан (Гинзбург А.И., 1970). Бериллий преимущественно связан с гранитной и щелочной магмой, концентрируется в пегматитах и высокотемпературных гидротермалитах. При выветривании горных пород бериллий, как правило, сохраняется в остаточных продуктах и по своим геохимическим свойствам похож на алюминий. Однако его поведение сильно изменяется в разных средах из-за характерных особенностей – малого размера атомов, высокого потенциала ионизации и высокой электроотрицательности. Данные по содержанию этого элемента в магматических и осадочных породах представлены в таблице 44 (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 44. Содержание бериллия в магматических и осадочных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–0,7	Глины	2–6
Основные	0,3–1,0	Сланцы	2–5
Средние	1,0–1,8	Песчаники	0,2–1,0
Кислые	2,0–6,5	Известняки	0,2–2,0

Содержание бериллия в почвах колеблется от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3} \%$. В почвенном покрове бывшего СССР содержание этого элемента изменяется в пределах 1,2–13,0 мг/кг. Состояние бериллия в почве определяется легкой гидролизуемостью его соединений, амфотерными свойствами, высоким значением ионного потенциала, как следствие этого, склонностью к образованию комплексных соединений (Вольвач Ф.В., Шищенко П.Г., Корбут Г.А., 1983)

Бериллий существует чаще всего в виде двухвалентного катиона, но известны также его комплексные ионы – BeO_2^{2-} , $\text{Be}_2\text{O}_3^{2-}$, BeO_4^{6-} и Be_2O^{2+} . Поэтому бериллий в почвах присутствует преимущественно в кислородных соединениях. В щелочной среде он образует комплексные анионы типа $\text{Be}(\text{OH})\text{CO}_3^-$ и $\text{Be}(\text{CO}_3)_2^{2-}$.

Содержание бериллия в почвах определяется его концентрацией в почвообразующих породах. Характер распределения этого элемента по про-

филю почвы аналогичен распределению в ней органического вещества независимо от типа почвы. Максимальные концентрации бериллия зарегистрированы в верхнем гумусовом слое почв. Гумусовые кислоты и фульвокислоты легко связывают этот элемент. Бериллий может замещать алюминий, магний и железо в монтмориллоните, чем обусловлено сильное связывание его этими минералами.

В ноосфере минералы бериллия использовались еще в древности (изумруд, аквамарин), но металлический бериллий нашел применение лишь в середине XX в. Это характерный металл новых технологий: ракетное топливо, высококоррозионностойкие сплавы. На сегодняшний день технофильность бериллия низкая. Однако из-за сжигания огромного количества углей и развития атомной техники все же есть опасность увеличения содержания этого элемента в почвах. Вблизи металлургических заводов и угольных электростанций в почве содержится до 15-50 мг/кг бериллия, в то время как в фоновых почвах его около 1 мг/кг. Высокое содержание бериллия в почвах наблюдается и в районах его месторождений (Перельман А.И., 1989).

Бериллий – постоянный компонент гидросферы Земли. По данным В.В. Добровольского (1983), средняя концентрация растворимых форм бериллия в Мировом океане составляет 0,0006 мкг/л воды, а его общая масса – равна 0,8 млн. т. Согласно Дж. Эмсли (1993), в поверхностных слоях Атлантического и Тихого океанов концентрация этого элемента составляет соответственно $8,8 \cdot 10^{-12}$ и $3,5 \cdot 10^{-12}$ %.

Бериллий входит в состав сухого вещества как низших, так и высших растений. В естественных условиях его концентрация в растениях колеблется в пределах 0,001-0,4 мг/кг сухой массы или от 1,5 до 109 мг/кг в золе. Содержание бериллия в растениях определяется наличием его доступных форм в почве, биологическими особенностями культур и экологическими факторами. Повышение концентрации бериллия в почвенном растворе приводит к увеличению его содержания в растениях. В ряде случаев наблюдается прямая пропорциональная зависимость между содержанием бериллия в почвах и растениях. Наибольшей способностью накапливать бериллий обладают растения, принадлежащие к семействам бобовых и крестоцветных (Грибовская И.Ф., Летунова В., Романова С.И., 1968). Различаются и органы растения по накоплению бериллия. Больше этого элемента содержат корни, меньше – стебли и листья, еще меньше – плоды.

Бериллий поступает в растение в ионной форме через корни и диффундирует латериально по апопластическому пространству. Основным барьером для дальнейшей диффузии бериллия являются утолщенные стенки эндодерма. Преобладающую часть этого элемента корневая система поглощает пассивно, но при низких его концентрациях в почвенном растворе поглощение носит активный характер. По мнению А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), механизмы поглощения бериллия растениями те же, что магния и кальция. Однако между этими элементами существуют антагонистические отношения, и бериллий способен частично замещать магний в некоторых растениях.

Установлено положительное влияние бериллия на жизнедеятельность почвенных микроорганизмов, в частности *Aspergillus niger*, рост и развитие

растений. Стимулирующее действие бериллия усиливается, когда в среде не хватает магния, т. к. по всей вероятности он частично выполняет биологические функции магния. Нами было отмечено положительное влияние $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ на прорастание семян и рост проростков риса при их предпосевной обработке 0,001 % водным раствором элемента. При этом бериллий в большей степени стимулировал линейный рост корешка: высота ростка увеличивалась на 6-12 %, а длина корешка на 9-16 %. Аналогичным образом под воздействием бериллия изменялась сухая масса этих частей проростка. Необходимо отметить, что даже незначительное увеличение концентрации рабочего раствора ультрамикроразнообразия (0,002 %) приводило к заметному снижению энергии прорастания семян и торможению роста проростков риса (Шеуджен А.Х., 2003).

По данным А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), концентрация бериллия в питательном растворе порядка 2-16 мг/кг, или 10^{-3} - 10^{-4} М Be^{2+} , уже ядовиты для большинства растений. При таких концентрациях бериллий тормозит прорастание семян и потребление кальция и магния корнями, нарушает фосфорный обмен растений и разрушает некоторые протеины и ферменты. Симптомы бериллиевого токсикоза у растений: бурые недоразвитые корни и чахлая листва.

У животных бериллий обнаруживается во всех органах и тканях: в мышечной ткани содержится $0,76 \cdot 10^{-7}$ %, костной ткани – $0,3 \cdot 10^{-6}$ % и крови – около $1 \cdot 10^{-5}$ мг/л (Эмсли Дж., 1993). Около 50 % усвоенного животным бериллия выделяется с мочой, примерно 30 % поглощается костями, 8 % обнаружено в печени и почках.

Транспорт бериллия в организме осуществляется главным образом в связанном состоянии, преимущественно с неорганическими соединениями типа фосфата и цитрата. Он свободно проникает в клетки всех тканей, содержится в их ядре и субклеточных элементах, благодаря чему способен непосредственно влиять на все структурные образования клетки. Растворимые соединения бериллия – хлорид, сульфат и нитрат, находясь в ионной форме в крови, накапливаются в большом количестве в скелете. Гидроксид бериллия поступает в кровь в виде коллоидов и захватывается клетками ретикулоэндотелиальной системы (Калистратова В.С., 1990).

Биологическое значение бериллия определяется его участием в обмене магния и фосфора в костной ткани. При избытке в рационе этого элемента происходит связывание в кишечнике ионов фосфорной кислоты в неусвояемый фосфат бериллия. Бериллий является сильным ингибитором щелочной фосфатазы, АТФазы, фосфоглюкомутазы. В биогеохимических провинциях, богатых бериллием, при недостатке фосфора у животных развивается не излечиваемый витамином D бериллиевый рахит. Соли бериллия ядовиты для человека, при его производстве необходима профилактика «бериллиоза» (Перельман А.И., 1989).

4.4.3. Бром

Точь-в-точь как ртуть есть единственный металл, который имеет жидкую фазу при комнатной температуре, бром есть единственный жидкий неметалл.

А.Ж. Балар, 1825

В земле бром присутствует главным образом в виде ионов, которые путешествуют вместе с грунтовыми водами. Часть земного брома связана в организмах растений в сложные и большей частью нерастворимые органические соединения... Есть он и в воде соленых озер, и подземных «водохранилищ»... Есть бром и в атмосфере.

Б.Я. Розен, 1977

4.4.3.1. Химия и история открытия брома

Бром – химический элемент VII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 35 и атомной массой 79,904; красно-бурая жидкость с сильным неприятным запахом. В природе встречаются два стабильных изотопа брома: ^{79}Br и ^{81}Br , относительная распространенность которых соответственно составляет 50,54 и 49,46 %. Известны радиоактивные искусственные изотопы брома: $^{74\text{m}}\text{Br}$, ^{74}Br , ^{75}Br , ^{76}Br , ^{77}Br , $^{80\text{m}}\text{Br}$, ^{80}Br , ^{82}Br , ^{83}Br и ^{84}Br , с периодом полураспада соответственно 41,5 мин, 25,3 мин, 98 мин, 16,2 ч, 56 ч, 4,42 ч, 17,4 мин, 35,3 ч, 2,39 ч и 31,8 мин. $^{80\text{m}}\text{Br}$ и ^{82}Br широко используют в методе меченых атомов, в физической химии, биологии и промышленности. ^{82}Br применяют в медицине для лечения некоторых злокачественных опухолей и для исследования механизма действия бромсодержащих лечебных препаратов.

Электронная структура атома брома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$; ковалентный радиус 114,2, ионный: Br^- – 196, , вандерваальсов – 195 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,96, по Оллреду 2,74; эффективный заряд ядра по Слейтеру 7,60, по Клементи 9,03, по Фрезе-Фишеру 10,89 (Эмсли Дж., 1993)

Одним из первых, кто получил бром, был академик К. Левиг. В 1825 г. будучи студентом он принес своему учителю профессору Гейдельбергского университета Л. Гмелину толстостенную склянку с красно-бурой жидкостью, обладавшей неприятным запахом. К. Левиг рассказал, что на своей родине в Крейцнаке он изучал состав воды из минерального источника. При действии газообразного хлора на маточный раствор последний приобрел красную окраску. Вещество, которое вызывало окраску, К. Левиг извлек с помощью эфира. Оно оказалось красно-бурой жидкостью. Собственно говоря, это и был будущий бром. Л. Гмелин проявил повышенный интерес к работе своего подопечного и посоветовал ему приготовить больше нового вещества, чтобы подробно изучить его химические свойства. Пока К. Левиг приготавливал новые порции красно-бурой жидкости с раздражающим запахом, в журнале «Annales de chimie et de physique» была опубликована статья одного из препаратов в фармацевтической школе французского города Монпелье Антуана Жеро-

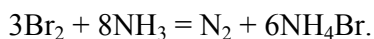
ма Балара под названием «Мемуар о специфическом веществе, содержащемся в морской воде». Свойства его специфического вещества оказались в точности такими же, которые наблюдал К. Левиг у своей красно-бурой жидкости. А. Балар писал о том, что еще в 1824 г. он начал изучать растительность на соляных болотах, подвергая болотные травы действию различных химикалий с целью извлечь полезные вещества. В итоге он приготовил маточный раствор, который под действием некоторых реагентов, и в первую очередь, хлора, приобретал коричневатую окраску. Затем А. Балар исследовал щелочной раствор, полученный после обработки золы морских водорослей. Стоило подействовать на него хлорной водой и крахмалом, как в растворе появлялось два слоя жидкости. Нижний слой был окрашен в синий цвет, в то время как верхний имел красновато-коричневый оттенок. А. Балар решил, что в нижнем слое содержится иод, который дает с крахмалом характерный синий цвет. Красновато-коричневое окрашивание, по его мнению, вызывалось новым еще неизвестным химическим элементом. Приняв эту идею в качестве рабочей гипотезы, А. Балар выделил красно-бурую жидкость, ту же самую, что несколькими месяцами ранее – безвестный в то время студент К. Левиг.

А. Балар назвал новый элемент муридом, от латинского слова *muria*, означающего «рассол», а 30 ноября 1825 г. отослал в Парижскую Академию наук сообщение о своем открытии. Специальная комиссия в составе Ж. Гей-Люссака, Л. Тенара и Л. Воклена по проверке сообщения А. Балара 14 августа 1826 г. подтвердила открытие нового элемента и дала ему название «бром» от греческого слова *βρομος*, означающего «зловонный».

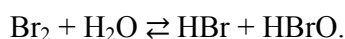
Ради справедливости необходимо отметить, что с подобным раствором, что обнаружили А. Балар и К. Левиг, несколькими годами раньше сталкивался знаменитый немецкий химик, основоположник теории минерального питания растений Ю. Либих. Ему какая-то фирма прислала бутылку с желтоватой жидкостью и попросила дать заключение о химическом составе раствора. Однако Ю. Либих не стал возиться с этой жидкостью, решив, что она содержит смесь хлора с иодом. Когда же он услышал об открытии А. Балара, то, анализируя остатки жидкости, случайно сохранившейся в бутылке, легко обнаружил там бром. Это огорчило маститого химика. «Не может быть большего несчастья для химика, – писал он уже после открытия А. Балара, – как то, когда он сам не способен освободиться от предвзятых идей, а старается дать всем явлениям объяснения, не основанные на опыте». Современники рассказывали, что в сердцах он выразился следующим образом: «Не Балар открыл бром, а бром открыл Балара» (Розен Б.Я., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Химически бром весьма активен, занимая по реакционной способности место между хлором и иодом. Взаимодействие брома с серой, селеном, теллуром, фосфором, мышьяком и сурьмой сопровождается сильным разогреванием, иногда даже появлением пламени. Так же энергично этот элемент реагирует с калием, алюминием и некоторыми другими элементами. Однако многие металлы реагируют с безводным бромом с трудом из-за образования на их поверхности защитной пленки бромида, нерастворимого в бромом. Из металлов наиболее устойчивы к действию брома, даже при повы-

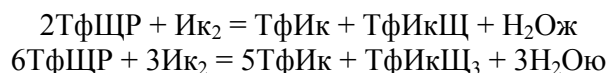
шенных температурах и в присутствии влаги, серебро, свинец, платина и тантал. С кислородом, азотом и углеродом бром непосредственно не соединяется даже при повышенных температурах. Соединения брома с этими элементами получают косвенным путем. Таковы крайне непрочные окислы Br_2O , BrO_2 и Br_3O_8 . С галогенами бром взаимодействует непосредственно, образуя BrF_3 , BrF_5 , BrCl , IBr и другие межгалогенные соединения. Бром – сильный окислитель. Так, он окисляет сульфиты и тиосульфаты в водных растворах до сульфатов, нитриты до нитратов, аммиак до свободного азота:



Бром вытесняет иод из его соединений, но сам вытесняется хлором и фтором. Свободный бром вытесняется из водных растворов бромидов также под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в кислой среде. При растворении в воде бром частично реагирует с ней с образованием бромистоводородной кислоты HBr и неустойчивой бромноватистой кислоты HBrO :



Раствор брома в воде называется бромной водой. При растворении брома в растворах щелочей на холоду происходит образование бромидов и гипобромидов, а при температурах около 100°C – бромидов и броматов:



Из реакций брома с органическими соединениями наиболее характерны присоединения по двойной связи $\text{C}=\text{C}$, а также замещение водорода (Бельский В.К., Стасиневич Д.С., 1971).

4.4.3.2. Биогеохимия брома

Бром – элемент земной коры (рис. 99; Перельман А.И., 1972). По геохимической классификации химических элементов В.М. Гольдшмидта (1938) бром является атмофильным; это очень талассофильный элемент. Кларк брома земной коры равен $1,6 \cdot 10^{-4} \%$, почвы – $2 \cdot 10^{-4}$, морской воды – $7 \cdot 10^{-3}$, растений – $7 \cdot 10^{-4}$, животных – $1 \cdot 10^{-4} \%$ (Виноградов А.П., 1957; Ковальский В.В., 1971).

По химическим свойствам и особенностям миграции бром напоминает хлор, однако более низкий кларк определяет его меньшую роль в земной коре: он не бывает ведущим элементом, почти не образует минералов. Известные в природе минералы ограничиваются бромидом серебра: бромидом AgBr , эмболитом $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$ и иодэмболитом $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$. Способность брома к концентрации очень мала, это типичный рассеянный элемент. Образование минералов происходит в зонах окисления сульфидных серебросодержащих месторождений, формирующихся в засушливых пустынных областях (Перельман А.И., 1989).

Содержание брома в земной коре колеблется в пределах 0,2-10 мг/кг, причем максимальные концентрации характерны для глинистых отложений (табл. 45; Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002).

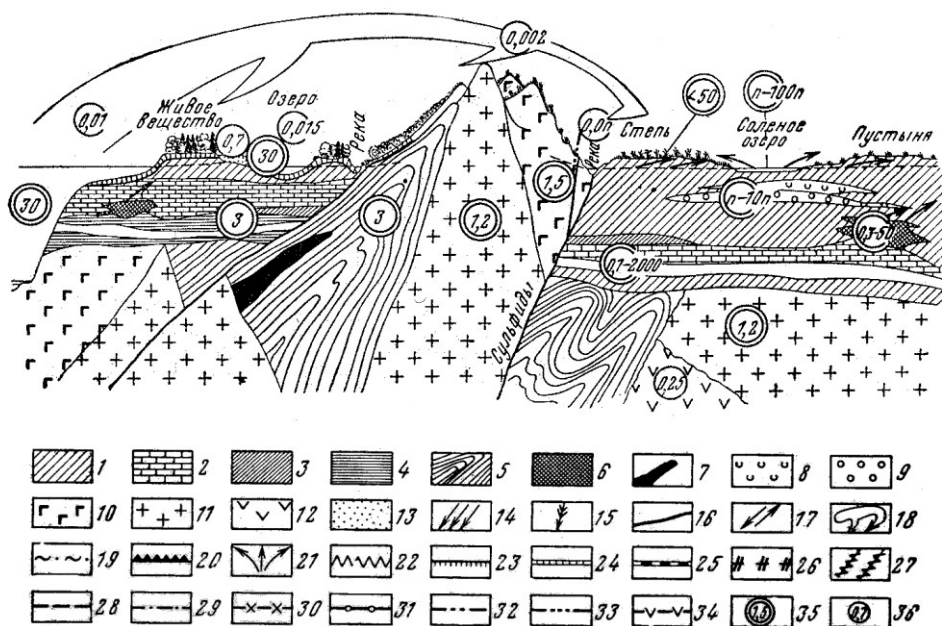


Рис. 99. Геохимия брома в зоне гипергенеза.

1 — терригенные осадочные породы; 2 — известняк; 3 — бурый уголь; 4 — глины; 5 — глины и сланцы; 6 — нефть; 7 — антрацит; 8 — гипсолиты; 9 — галолиты; 10 — основные породы; 11 — кислые породы; 12 — ультраосновные породы; 13 — сапропель, торф; 14 — кислое выщелачивание; 15 — сернокислотное выщелачивание; 16 — кислородная граница; 17 — направление движения вод; 18 — воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 — сорбционный; 20 — термодинамический; 21 — испарительный; 22 — восстановительный; 23 — восстановительный и сорбционный; 24 — биогеохимический; 25 — биогеохимический и сорбционный; 26 — карбонатный; 27 — сульфатный; 28 — щелочной; 29 — кислый; 30 — водородный; 31 — кислородный; 32 — кальциевый; 33 — серебряный; 34 — серный. Кларки концентрации: 35 — больше или равно единице; 36 — меньше единицы

Таблица 45. Содержание брома в горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,2–1,0	Глины	5–10
Основные	0,5–3,0	Сланцы	6–10
Средние	1–4	Песчаники	1–5
Кислые	0,2–4,5	Известняки	6

Бром – сильнолетучий элемент, а его соли легкорастворимы. Поэтому геохимия брома тесно связана с природной водой и эвапоритовыми отложениями. Гидросфера содержит около $\frac{3}{4}$ всего имеющегося в земной коре брома. Средняя концентрация этого элемента в пресных водах 20 мкг/л, глобальный годовой вынос с речным стоком находится на уровне 740 тыс. т (Русин В.Я., 1989).

Средняя концентрация растворимых форм брома в водах Мирового океана составляет 67,3 мг/л, а общая масса 92201000 млн. т (Доброволь-

ский В.В., 1998). В питьевых водах по сравнению с литосферой ($1,6 \cdot 10^{-4} \%$) брома содержится меньше ($1 \cdot 10^{-6} \%$). Как свидетельствуют В.М. Мещенко и Л.И. Котелянская (1963), концентрация этого элемента в питьевых водах чаще всего изменяется от $4,1 \cdot 10^{-7}$ до $1,6 \cdot 10^{-6} \%$.

Содержание брома в почвах колеблется от 5 до 40 мг/кг. В торфах и почвах, обогащенных органическим веществом, содержание брома может достигать 120-170 мг/кг. В почвах прибрежных районов Японского моря, на вулканических пеплах и андезитах, а также в почвах северных районов Норвегии брома содержится до 500 мг/кг (Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002).

В почвах бывшего СССР содержание брома колеблется в пределах 1-38 мг/кг и в среднем составляет 11 мг/кг. Наиболее обогащены бромом красноземы и чернозем, меньше его содержат подзолистые, серые лесные и каштановые, еще меньше – сероземы (табл. 46; Виноградов А.П., 1957).

Таблица 46. Содержание брома в пахотном слое различных типов почв, %

Тип почвы	Содержание	Тип почвы	Содержание
Подзолистые	$(1,56-2,9) \cdot 10^{-4}$	Сероземы	$9,8 \cdot 10^{-5}$
Лесные серые	$(3,0-5,69) \cdot 10^{-4}$	Черноземы	$(1,95-9,1) \cdot 10^{-4}$
Каштановые	$1 \cdot 10^{-4}$	Красноземы	$(7-25) \cdot 10^{-4}$

Органическое вещество почвы активно концентрирует бром. Повышенная концентрация этого элемента в верхних горизонтах объясняют его выпадением в составе атмосферных осадков. Вопреки наблюдаемой сорбции брома органическим веществом и глинами, он известен как легковыщелачиваемый из почвенного профиля элемент, и во многих работах приведены данные о его выносе в больших количествах в океанические бассейны. Поэтому причиной повышенного содержания брома в поверхностном слое почв все же является атмосферное поступление в результате как вулканических эксгаляций, так и испарения с поверхности моря, или антропогенная деятельность. Основными антропогенными источниками брома могут быть фумиганты (метилбромид) или пестициды, используемые в газообразном состоянии, калийные удобрения, а также автомобильные выхлопы (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Согласно расчетам В.И. Вернадского (1922), из общего количества брома земной коры одна стомиллионная его часть связана с живым веществом. При этом выявлены значительные различия в содержании брома в организмах моря и суши, ибо содержание элемента в морской воде гораздо выше, нежели в пресной – $6,66 \cdot 10^{-3} \%$ против $2 \cdot 10^{-6} \%$. Некоторые водоросли способны концентрировать бром, и содержат его в 80000 раз больше, чем вода водоема. Пресноводные растения по содержанию брома тоже богаче, чем окружающие их воды, особенно растения-торфообразователи; содержание брома в торфе может достигать $1 \cdot 10^{-2} \%$. Содержание брома в фитомассе континентов равно 8,8 млн. т при кларке в

золе $8 \cdot 10^{-4}$ %, в сухой фитомассе – $4 \cdot 10^{-4}$ %, в живой фитомассе – $1,6 \cdot 10^{-4}$ %. Захват годовым приростом фитомассы на всей площади суши составляет 690 тыс. т, или $4,6 \text{ кг/км}^2$; $K_6=36,36$. По интенсивности поглощения биомассой бром относят к I группе элементов, поскольку его концентрация в золе больше, чем в земной коре. Коэффициент биологического поглощения (K_6) брома для бурых водорослей составляет 2,2; кларк в сухой и сырой биомассе бурых водорослей соответственно $740 \cdot 10^{-4}$ и $148 \cdot 10^{-4}$ %. Содержание этого элемента в морских водорослях – 74, в наземных растениях – 1,5 мг/100 г сухой массы (Русин В.Я., 1989).

Бром обнаружен во всех растениях. Растворимые формы этого элемента поглощаются из почвы корнями растений пассивно и легко переносятся в растительных тканях. Растения также способны абсорбировать бром непосредственно из атмосферы как через кутикулы, так и путем адгезии частиц на ворсистой поверхности листьев. Причем атмосферный бром может быть существенным источником поступления этого элемента.

Природное содержание брома в растениях не превышает 40 мг/кг, а некоторые повышенные значения, по-видимому, связаны с влиянием загрязнения (табл. 47; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 47. Содержание брома в растениях, мг/кг сухой массы

Растение	Исследованная ткань	Среднее содержание или пределы колебаний
Ячмень	зерно	5,5
Овес	зерно	3,1
Тритикале	зерно	33,0
Кукуруза	зерно	0,9–1,7
Фасоль	семена	15
Горох	семена	3,3
Салат-латук	листья	20–22
Капуста	листья	0,37
Редька	корнеплоды	24–26
Сельдерей	стебель	17
Картофель	клубни	4,2–14,3
Огурец	плоды	10–20
Томат	плоды	10
Клевер	надземная часть	19–52
Костер	надземная часть	2,8

Обычно брома содержится больше в листьях, чем в корнях, и он легко удаляется из растительных тканей. Содержание брома в растениях не всегда коррелирует с его концентрацией в почвенном растворе, а также не зависит от типа почв, степени их дренированности или величины рН. Однако известно, что растения легко извлекают бром из почв, если последние обогащены им.

Наш соотечественник профессор Омского сельскохозяйственного института А.З. Ламбин еще в 1933 г. провел исследования по изучению зна-

чения брома для жизнедеятельности растений. В его экспериментах, выполненных в условиях водных и почвенных культур, была установлена положительная реакция растений томата и яровой пшеницы на присутствие этого элемента в питательном растворе. Судя по приведенным автором данным, бром повышал продуктивность растений и стимулировал поглощение ими азота и кальция из питательного раствора (Ламбин А.З., 1938).

В.Ф. Портянко и А.Е. Котина (1967) показали высокую отзывчивость кукурузы, озимой пшеницы и ячменя на бром. Кроме того, авторы отметили стимулирование бромом поглощения азота и фосфора растениями в течение всего вегетационного периода.

И.Г. Важенин и В.И. Белякова (1952) приводят данные по отзывчивости картофеля, томатов и клевера на бром. По их данным, бром в микродозах повышает активность фотосинтеза картофеля, усиливает активность окислительных ферментов, способствует повышению накопления надземной массы у томатов и клевера. Брома требуется высшим растениям примерно в 10 раз меньше, чем хлора.

А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989) отметили, что бром может частично замещать необходимый растениям хлор, поэтому его избыток токсичен для них. Устойчивость разных видов растений к воздействию почвенного брома различна. Так, картофель, шпинат, сахарная свекла, лук, гвоздика садовая и хризантемы чувствительны к его воздействию. Симптомы токсикоза, вызванного бромом, сходны с влиянием избытка солей; в частности, типичен хлороз с последующим некрозом листьев. Сеянцы цитрусовых можно успешно использовать в качестве индикатора токсичности брома, поскольку снижение темпов их роста положительно коррелирует с содержанием водорастворимого брома в почвах. В растениях, устойчивых к избытку этого элемента (морковь, табак культурный, помидоры, сельдерей и дыня), может накапливаться более 2000 мг брома на 1 кг сухой массы без какого-либо видимого вредного эффекта.

Бром – постоянная составная часть тканей животных и человека. В организме среднего человека в среднем содержится около 260 мг этого элемента. Бром найден в слезах, слюне, поте, молоке, желчи и других секретах (Ковальский В.В., 1971). По данным Дж. Эмсли (1993), ежедневный прием брома с пищей составляет 0,8-24 мг; токсичная доза – 3 г; летальная доза – 35 г. Содержание брома в мышечной ткани составляет $7,7 \cdot 10^{-4} \%$, костной ткани – $6,7 \cdot 10^{-4} \%$, крови – 4,7 мг/л.

Суточная потребность удовлетворяется, в основном, за счет брома, содержащегося в пищевых продуктах: хлеб 0,09-0,61, картофель 0,27-1,42, чечевица 1,02, дыня 9,4-26,2 мг %. Много брома содержится в виде примеси к поваренной соли – при потреблении в среднем около 20 г соли человек получает в сутки около 40 мг брома. Велико содержание этого галогена в мясе некоторых морских рыб: барабули океанической, японского карася – от 43,4 до 197,2 мкг % (Верховская И.Н., 1962).

С помощью радиоактивного изотопа ^{82}Br установлено избирательное поглощение его щитовидной железой, мозговым слоем почек и гипофизом. Введенные в организм животных и человека бромиды усиливают концентрацию процессов торможения в коре головного мозга, содейству-

ют нормализации состояния нервной системы, пострадавшей от перенапряжения тормозного процесса (Ковальский В.В., 1971).

По ионному радиусу, электроотрицательности и другим физико-химическим характеристикам бром занимает промежуточное положение между хлором и иодом. Поэтому бромид-ионы могут замещать Cl^- и I^- в организме. В связи с тем, что в организме существует определенная динамическая связь между содержанием в нем бромид- и хлорид-ионов, повышенная концентрация бромид-ионов в крови нарушает равновесие и способствует быстрому выделению почками хлорид-ионов и наоборот. Это явление получило название «принцип Ле Шателье» (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000).

Бромид-ионы Br^- легко всасываются в желудочно-кишечном тракте. Токсичность их не высока. Однако вследствие медленного выведения из организма – в течение 30-60 сут. – они могут накапливаться (аккумулироваться), что приводит к развитию хронического отравления, которое называется «бромизмом». Необходимо отметить, что бром относится к группе раздражающих веществ, обладающих сильным местно-прижигающим действием. При длительном воздействии на организм нарушается деятельность нервной системы. Бром оказывает хаотропное действие на ткань мозга, нарушая структуру двойной спирали ДНК и вызывая ее денатурацию (Русин В.Я., 1989).

Биологический период полувыведения брома из организма человека, по данным R. Soremark (1962), равен 12 сут., что соответствует экскреции с мочой около 5 % брома в сутки.

4.4.4. Висмут

Среди элементов периодической системы висмут – последний практически не радиоактивный элемент. И он же открывает шеренгу тяжелых элементов – естественных альфа-излучателей. Действительно, тот висмут, который мы знаем по химическим соединениям, минералам и сплавам, принято считать стабильным, а между тем, стабильность висмута – кажущаяся. В действительности же ядра его атомов иногда «гибнут», период полураспада ^{209}Bi – более $2 \cdot 10^{18}$ лет. Это примерно в полмиллиарда раз больше возраста нашей планеты...

Н.Н. Попова, 1977

4.4.4.1. Химия и история открытия висмута

Висмут – химический элемент V группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 83 и атомной массой 208,98; серебристо-серый металл с розовым оттенком. Природный висмут состоит из одного стабильного изотопа ^{209}Bi . Три естественных радиоактивных семейства включают четыре радиоактивных изотопа висмута: ^{209}Bi (символ RaE) и ^{214}Bi (символ RaC) в семействе урана; ^{211}Bi (символ AcC) в ряду актиния; ^{212}Bi (символ ThC) в семействе тория. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 198-208, 213, 215. Наиболее изученными изотопами

висмута являются: ^{200}Bi , ^{201}Bi , ^{202}Bi , ^{203}Bi , ^{205}Bi , ^{206}Bi , ^{207}Bi , $^{210\text{m}}\text{Bi}$, ^{210}Bi , ^{211}Bi , ^{212}Bi , ^{213}Bi и ^{214}Bi , имеющие соответственно периоды полураспада 36,4 мин, 108 мин, 1,67 ч, 11,76 ч, 15,31 сут., 6,243 сут., 38 сут., $3 \cdot 10^6$ лет, 5,012 сут., 2,14 мин, 60,55 мин, 45,65 мин и 19,9 мин (Заикина Т.И., 1990).

Электронная структура атома висмута: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^2 6p^3$; атомный радиус 155, ковалентный – 152, ионный: Bi^{5+} – 74, Bi^{3+} – 96, вандерваальсов – 240 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,02, по Оллреду 1,67; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 6,30, по Клементи 13,34, по Фрезе-Фишеру 16,90 (Эмсли Дж., 1993).

Висмут был известен человечеству еще в древности. Однако на протяжении долгого времени его путали с сурьмой, свинцом и оловом. Первые сведения о металлическом висмуте, его добыче и переработке встречаются в трудах крупнейшего металлурга и минералога средневековья Георгия Агриколы, датированных 1529 г. Упоминания о висмуте имеются и у Парацельса. В Центральной России висмут известен с XV в. С развитием книгопечатания этот элемент вместе с сурьмой стали применять для изготовления типографских шрифтов. Пожалуй, найдется мало элементов, которые встречались бы в литературе под столь большим количеством названий, как висмут. Е. фон Липиман в своей книге «История висмута с 1480 по 1800 г.» указывает двадцать одно название этого элемента в Европе. Достаточно полное представление о висмуте как о самостоятельном химическом элементе сложилось только в XVIII в.

Происхождение названия этого элемента трактуют по-разному. Одни исследователи склонны считать его производным от древнегерманского слова «wismuth» (белый металл), другие – от немецких слов «wiese» (луг) и «muten» (разрабатывать рудник), поскольку в Саксонии висмут издревле добывали на лугах округа Шнеберг. Есть еще одна версия, согласно которой название элемента произошло от арабского «би исмид», что означает «обладатель свойств сурьмы». Действительно, висмут на нее очень похож. Большинство исследователей название «висмут» склонны увязывать с искажением немецких слов «вис» и «мат» – белая масса. Нынешний символ этого элемента Bi впервые введен в химическую номенклатуру в 1819 г. шведским химиком И. Берцелиусом (Попова Н.Н., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Висмут в сухом воздухе устойчив, во влажном наблюдается его поверхностное окисление. При нагревании выше 1000°C сгорает голубоватым пламенем с образованием окиси Bi_2O_3 . В ряду напряжений висмут стоит между водородом и медью, поэтому в разбавленной серной и соляной кислотах не растворяется; растворение в концентрированных серной и азотной кислотах идет с выделением SO_2 и соответствующих окислов азота.

Висмут проявляет валентности 2, 3 и 5. Соединения висмута низших валентностей имеют основной характер, высших – кислотный. Из кислородных соединений висмута наибольшее значение имеет трехокись Bi_2O_3 , меняющая при нагревании свой желтый цвет на красно-коричневый. Bi_2O_3 применяют для получения висмутовых солей. В разбавленных растворах висмутовые соли гидролизуются. Хлорид Bi_2Cl_3 гидролизует с выпадением хлорокиси BiOCl , нитрат $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ – с выпадением основной соли $\text{BiONO}_3 \cdot \text{BiOOH}$. Способность солей висмута гидролизываться использует-

ся для его очистки. Соединения 5-валентного висмута получают с трудом; они являются сильными окислителями. Соль KBiO_3 (соответствующая ангидриду Bi_2O_5) образуется в виде буро-красного осадка на платиновом аноде при электролизе кипящего раствора смеси KOH , KCl и взвеси Bi_2O_3 . Висмут легко соединяется с галогенами и серой. При действии кислот на сплав висмута с магнием образуется висмутин (висмутистый водород) BiH_3 ; в отличие от арсина AsH_3 , висмутин – соединение неустойчивое и в чистом виде (без избытка водорода) не получено. С некоторыми металлами (свинцом, кадмием, оловом) висмут образует легкоплавкие эвтектики; с натрием, калием, магнием и кальцием – интерметаллические соединения с температурой плавления, значительно превышающей температуры плавления исходных компонентов. С расплавами алюминия, хрома и железа висмут не взаимодействует (Кроль Л.Я., 1970).

4.4.4.2. Биогеохимия висмута

Содержание висмута в земной коре $2 \cdot 10^{-5}$ % по массе. Висмут встречается в природе в виде многочисленных минералов, из которых главнейшие – висмутовый блеск (висмутин) Bi_2S_3 , висмут самородный Bi , бисмит Bi_2O_3 , висмутит $\text{Bi}_2\text{CO}(\text{OH})$, тетрадимит Bi_2TeS и козамит $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ (Ковальский В.В., 1974).

Висмут является халькофильным элементом, но при выветривании он способен окисляться с образованием очень устойчивых карбонизированных соединений (например, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$). Именно поэтому в большинстве случаев его содержание в поверхностном слое почв отражает содержание в материнских породах.

Естественные радиоактивные аэрозоли, в состав которых входят и изотопы ^{210}Bi и ^{214}Bi , образуются в результате радиоактивного распада изотопа радон-222. Наибольший уровень радиоактивности осадков приходится на короткоживущие продукты распада ^{222}Rn – ^{214}Bi и ^{218}Po . Источниками поступления ^{222}Rn , а, следовательно, и продуктов его распада ^{210}Bi и ^{214}Bi в атмосферный воздух являются растения, грунтовые воды, почва, природный газ и вулканические осадки (Заикина Т.И., 1990).

Все без исключения почвообразующие породы обеднены висмутом (табл. 48; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Его максимальные концентрации в глинах не превышают 0,5 мг/кг, а в углях и графитовых сланцах они достигают 5 мг/кг. Кларк висмута в почвах равен приблизительно 0,2 мг/кг. В ферраллитных карбонатных почвах Мадагаскара его концентрации достигают 10 мг/кг, что, по-видимому, связано с повышенным содержанием оксидов железа и органического вещества. В пахотных почвах Шотландии, развитых на разнообразных горных породах, его содержание колеблется в пределах 0,13-0,42 и в среднем составляет 0,25 мг/кг. В садовых почвах Канады уровни содержания висмута колеблются от 1,33 до 1,52 мг/кг.

Содержание растворенных форм висмута в Мировом океане составляет 27,4 млн. т при средней концентрации 0,02 мг/л (Добровольский В.В., 1983). Висмут слабо мигрирует в природных водах суши. В Забайкалье этот элемент отмечен в водах на участках вольфрамового оруденения. Выпадение гидроокиси Bi^{3+} в осадок при содержании 0,0001 мг/л наблюдается при pH 6,7. Миграция висмута часто происходит в виде коллоидов. В Центральном Казахста-

не отмечалось несколько повышенное содержание висмута в водах, но распространённость его в редкометаллических и полиметаллических месторождениях различна. Содержание висмута меняется от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1,2 \cdot 10^{-1}$ мг/л на полиметаллических месторождениях и от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3,1 \cdot 10^{-2}$ мг/л на редкометаллических кварц-вольфрамит-грейзеновой формации. Среднее содержание в водах бывшего СССР составляет $2,4 \cdot 10^{-2}$ мг/л (Овчинников А.М., 1970).

Таблица 48. **Содержание висмута в горных породах**, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,001–0,02	Глины	0,05–0,4
Основные	0,01–0,15	Сланцы	0,05–0,5
Средние	0,01–0,1	Песчаники	0,1–0,2
Кислые	0,01–0,12	Известняки	0,1–0,2

Висмут обнаружен во всех тканях и органах растений, животных и человека. Растения поглощают этот элемент из почвы, главным образом, при поступлении воды в корни. Поэтому потребление висмута растениями пропорционально его концентрации в воде и интенсивности ее потока. Среднее содержание висмута в надземных органах растений не превышает 0,02 мг/кг сухой массы, а в съедобных частях составляет 0,06 мг/кг сухой массы. Содержание этого элемента в золе древесных растений в большинстве случаев находится в пределах 1-15 мг/кг. Вечнозеленые растения из семейства плауновых являются накопителями висмута, а его концентрация в *Lusorodium* находится в интервале от 1 до 11 мг/кг сухой массы. Согласно имеющимся литературным данным, преобладающая часть – до 80 % поглощенного растениями висмута, – остается в самих корнях. Меньше его содержание в стеблях, листьях и еще меньше в генеративных органах.

Физиологические функции висмута в растениях в настоящее время не выявлены. Нами было установлено положительное влияние этого элемента на полевую всхожесть семян, площадь листьев, чистую продуктивность фотосинтеза и урожайность зерна риса. Положительное действие висмута на продуктивность растений имело место также при некорневой подкормке посевов в фазе кушения риса.

Суточное поступление висмута в организм человека с продуктами питания и питьевой водой колеблется от 5 до 20 мкг. Содержание в мышечной ткани $0,32 \cdot 10^{-5}$ %, костной ткани, сердце, печени, мозге – $< 2 \cdot 10^{-4}$ %, крови – 0,016 мг/л (Алексеев В.А., 2000). Висмут может поступить в организм не только с пищей и питьевой водой, но и из лекарственных и косметических средств. После введения соединений висмута содержание его возрастает в ряду: кровь < мозг < печень < почки, при этом концентрация в почках в 17 раз превышает концентрацию в печени. Выводится висмут главным образом с мочой и калом, последний приобретает при этом черный цвет (Русин В.Я., 1989).

Висмут обладает широким спектром токсического действия с многообразными клиническими проявлениями. В крови этот элемент специфиче-

ски связывается с иммуноглобулинами, заметно снижая их содержание. Проникновение металла через мембраны объясняется образованием специфического растворимого комплекса с белками. Висмут связывается негистонными белками клеточных ядер и аккумулируется в клетках без образования морфологически обособленных включений. Соли висмута угнетают амино- и карбоксипептидазы. Проникая через плацентарный барьер, висмут оказывает эмбриотропное действие; преодолевая гематоэнцефалический барьер, вызывает энцефалопатию. При этом возрастает концентрация этого элемента в липидах мозга, мозжечке и таламусе, особенно в субклеточных фракциях. Однако прямой зависимости между выраженностью мозговых нарушений и уровнем концентрации висмута в крови не обнаружено (Русин В.Я., 1989; Заикина Т.И., 1990).

4.4.5. Вольфрам

Вольфрам отличается от всех остальных металлов особой тяжестью, твердостью и тугоплавкостью. Давно известно выражение: «Тяжелый как свинец». Правильнее было бы говорить: «Тяжелый как вольфрам». Плотность вольфрама почти вдвое больше, чем свинца, точнее – в 1,7 раза. При этом атомная масса его несколько ниже: 184 против 207. По тугоплавкости и твердости вольфрам и его сплавы занимают высшие места среди металлов. Вольфрам плавится при 3410°C. Такая температура – на поверхности Солнца!

Ф.М. Перельман, 1977

4.4.5.1. Химия и история открытия вольфрама

Вольфрам – химический элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 74 и атомной массой 183,85; тугоплавкий тяжелый металл светло-серого цвета. Природный вольфрам состоит из смеси пяти стабильных изотопов: ^{180}W , ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W и ^{186}W , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 0,14; 26,41; 14,40; 30,64 и 28,41 %. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 176-179, 181, 185, 187-189. Наиболее изученными из них являются изотопы: ^{176}W , ^{177}W , ^{178}W , ^{179}W , ^{181}W , ^{185}W , ^{187}W и ^{188}W , имеющие период полураспада соответственно 2,3 ч, 135 мин, 21,7 сут., 37,5 мин, 121,2 сут., 75,1 сут., 23,9 ч и 69,4 сут. Практическое значение имеют изотопы ^{181}W , ^{185}W и ^{187}W .

Электронная структура атома вольфрама: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 5d^4 5f^0 6s^2$; атомный радиус 137,0, ковалентный – 130, ионный: W^{4+} – 68, W^{6+} – 62 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,36, по Оллреду 1,40; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,35, по Клименти 9,85, по Фрезе-Фишеру 14,22 (Эмсли Дж., 1993).

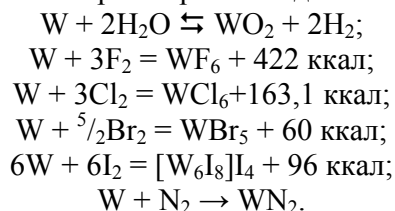
Красиво окрашенные вольфрамовые руды применялись в Китае как пигменты для знаменитых фарфоров значительно раньше, чем стал известен их химический состав и был получен металлический вольфрам. Соли вольфрама издавна использовались в качестве огнестойкой пропитки тка-

ней. Средневековые мастера плавки металлов встречались с большими трудностями при добывании олова из касситерита, поскольку последнему часто сопутствовали вольфрамовые руды – черные или серо-желтые комья, которые называли «тунгстеном», что означает «тяжелый камень». При восстановлении касситерита углем «тяжелые камни» образовывали пену, адсорбировавшую часть олова. Metallург XVI в. Г. Агрикола назвал этого «врага» расплавленного олова «волчьей пеной» – wolfram (от слов wolf – волк и gahm – пена). С течением времени этот минерал, т. е. вольфрам (вольфрамит), все больше привлекал внимание исследователей. В 1761 г. немецкий минералог И. Лемани проделал анализ вольфрамита, не обнаружив в нем каких-либо новых компонентов. Зато его соотечественник П. Вульф в 1779 г. утверждал, что в вольфрамите содержится «нечто». Был известен и другой странный минерал – тунгстен, или тяжелый камень (его нашел в 1751 г. А. Кронстедт). Именно на него обратил в 1781 г. пристальное внимание знаменитый шведский ученый К.В. Шееле, который подействовал на тунгстен (вольфрамат кальция) азотной кислотой, получив в итоге какое-то белое вещество. Оно было похоже на молибденовую кислоту. Прекрасный аналитик К.А. Шееле сумел показать различие обеих кислот. Позже в честь К. Шееле минерал тунгстен переименовали в «шеелит».

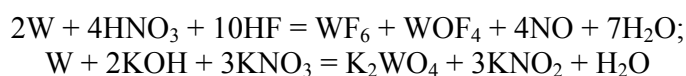
В 1783 г. два испанских химика – братья Ф. и Ж. д'Эльюар выделили из вольфрамита белую кислоту, оказавшуюся аналогичной тунгстеновой. Им же удалось получить элемент в металлическом состоянии. Итак, кто открыл вольфрам? Братья Эльюар? И да, и нет. Да – потому, что они первые сообщили об этом открытии в печати. Нет – потому, что за два года до этого – в 1781 г. К.В. Шееле обнаружил такую же точно «желтую землю», обрабатывая азотной кислотой другой минерал. Обращает внимание и то, что обе стороны проявили в этом вопросе должное благородство: К.В. Шееле никогда не претендовал на открытие вольфрама, а братья Жозе и Фаусто Эльюар не настаивали на своем приоритете. Остается добавить, что один из братьев Эльюар был учеником К.В. Шееле и в 1781 г. работал в его лаборатории.

В чистом виде металлический вольфрам был получен Ф. Велером в 1850 г. В 1896 г. под руководством профессора В.Н. Липина на Путиловском заводе в Петербурге было начато производство вольфрамовых сталей (Перельман Ф.М., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

В обычных условиях вольфрам химически стоек. При температуре 400-500°C компактный металл заметно окисляется на воздухе до WO₃. Пары воды интенсивно окисляют его при температуре выше 600°C до WO₂. Галогены, сера, углерод, кремний, бром взаимодействуют с вольфрамом при высоких температурах (фтор с порошкообразным вольфрамом – при комнатной). С водородом вольфрам не реагирует вплоть до температуры плавления; с азотом при нагревании до 1500°C образует нитрид.



При обычных условиях вольфрам стоек к соляной, серной, азотной и плавиковой кислотам, а также к царской водке; при нагревании до 100°C слабо взаимодействует с ними; быстро растворяется в смеси плавиковой и азотной кислот. В растворах щелочей при нагревании вольфрам растворяется слегка, а в расплавленных щелочах при доступе воздуха или в присутствии окислителей – быстро; при этом образуются вольфраматы:



В соединениях вольфрам проявляет валентность от 2 до 6, наиболее устойчивы соединения высшей валентности. Вольфрам образует четыре окисла: высший – трехокись WO_3 (вольфрамовый ангидрид), низший – двуокись WO_2 и два промежуточных – $W_{10}O_{29}$ и W_4O_{11} . Вольфрамовый ангидрид – кристаллический порошок лимонно-желтого цвета, растворяющийся в растворах щелочей с образованием вольфраматов. При его восстановлении водородом последовательно образуются низшие окислы и вольфрам. Вольфрамовому ангидриду соответствует вольфрамовая кислота H_2WO_4 – желтый порошок, практически не растворимый в воде и кислотах. При ее взаимодействии с растворами щелочей и аммиака образуются растворы вольфраматов. При 188°C H_2WO_4 отщепляет воду с образованием WO_3 . С хлором вольфрам образует ряд хлоридов и оксихлоридов. Наиболее важные из них: WCl_6 и WO_2Cl_2 получают при действии хлора на вольфрамовый ангидрид в присутствии угля. С серой вольфрам образует два сульфида WS_2 и WS_3 . При взаимодействии вольфрама с углеродом при 1000-1500°C получают карбиды вольфрама WC и W_2C – твердые тугоплавкие соединения с температурами плавления соответственно 2900°C и 2750°C (Крейн О.Е., 1971).

4.4.5.2. Биогеохимия вольфрама

Вольфрам малораспространен в природе; его кларк земной коры равен $7 \cdot 10^{-3} \%$, почвы – $1 \cdot 10^{-4}$, морской воды – $9,2 \cdot 10^{-9} \%$ (Рипан Р., Четяну И., 1972).

Вольфрам в свободном состоянии не встречается и образует собственные минералы. Главные из них: вольфрамит $(Mn,Fe)WO_4$, шеелит $CaWO_4$, ферритунгстит $Fe_2^{3+}(WO_4)(OH)_4 \cdot 4H_2O$, тунгстенит WS_2 , штольцит $PbWO_4$, распит $PbWO_4$, чиллагит $Pb(W,Mo)O_4$.

Все минералы вольфрама слабо растворимы и поэтому отличаются низкой мобильностью в гипергенных условиях. По данным В.В. Щербины (1971), WO_4^{2-} , как и комплексные соединения вольфрама, может легко переноситься в специфических геохимических условиях среды. Вероятно, по геохимическому поведению вольфрам близок к молибдену.

Для распределения вольфрама в земной коре характерно возрастание его концентраций с увеличением кислотности магматических и глинистости осадочных пород. В целом содержание вольфрама в кислых гранитоидах и глинах изменяется от 1,3 до 2,0 мг/кг, а в основных породах и известняках – от 0,36 до 1,1 мг/кг (табл. 49; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Вольфрам обнаружен в подземных водах. А.Б. Гарретт (1959) впервые привел количественные содержания этого элемента в рассолах озера Серлз. В водах рудной зоны Кузнецкого Алатау содержится 0,004 г/л

вольфрама. Он же отмечает повышенное содержание этого элемента в термальных водах гранитных массивов Приамурья. В Центральном Казахстане вольфрам обнаружен только в подземных водах рудных тел в месторождениях кварц-вольфрамит-грейзеновой и кварц-шеелитовой формации. Содержание вольфрама в подземных водах в среднем составляет $7 \cdot 10^{-2}$ мг/л, достигая местами $6,4 \cdot 10^{-1}$ мг/л (Овчинников А.И., 1970).

Таблица 49. Содержание вольфрама в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,10–0,77	Глины	1,8–2,0
Основные	0,36–1,10	Сланцы	1,8–2,0
Средние	1,0–1,9	Песчаники	1–2
Кислые	1,3–2,4	Известняки	0,4–0,6

Вольфрам хотя и в незначительных количествах, но все же присутствует практически во всех почвах. В почвах Шотландии, развитых на различных материнских породах, его концентрации изменялись в пределах 0,68–2,7 мг/кг, причем максимальные значения были характерны для почв на кварцево-сланцевых сланцах, а минимальные – для почв на серпентинитах. В двух типах почв США содержание вольфрама составляло 1,2 и 2,5 мг/кг. Эти же авторы привели концентрации вольфрама в двух образцах золы осадков сточных вод – 43 и 186 мг/кг.

Растения легко усваивают вольфрам из почвенного раствора. Поэтому его концентрации повышены в растениях, произрастающих на обогащенных этим элементом почвах. Растения способны поглощать вольфрам как в виде катиона, так и в форме аниона (WO_4^{2-}). Последний имеет место на кислых почвах. В деревьях и кустарниках из района Скалистых гор в Колорадо концентрация вольфрама в пределах 5–100 мг/кг сухой массы, причем наиболее высокие значения характерны для веток можжевельника. В золе образцов отдельных деревьев его содержание колеблется от 30 до 70 мг/кг. Концентрации вольфрама в различных пищевых растениях составляет $<0,001$ –0,5 мг/кг сухой массы. Н.Д. Bowen (1979) оценивает общие пределы содержания вольфрама от 0,01 до 0,15 мг/кг сухой массы для наземных растений, от 0,01 до 0,15 мг/кг – в съедобной части овощей и от 0,02 до 0,13 мг/кг – в лишайниках и мохообразных. Примерно 1/3 поглощенного корневой системой вольфрама перемещается в надземные органы растений и депонируется в стеблях и листьях.

Первые экспериментальные данные, показывающие положительное действие этого элемента на рост и развитие растений, содержание хлорофилла в листьях и продуктивность кукурузы и яровой пшеницы, получил наш соотечественник профессор Омского СХИ А.З. Ламбин (1937). В его вегетационных опытах с почвенной культурой вольфрам повышал урожай яровой пшеницы и кукурузы в среднем за несколько лет на 10–28 %.

О.К. Добролюбовский и В.Г. Страхов (1983) установили высокую эффективность опрыскивания виноградного растения вольфрамом натрия. По их данным, вольфрам повышал содержание в листьях хлорофиллов **а** и **б** и сумму каротиноидов. Показано, что увеличение количества пластидных пигментов происходит в основном за счет их прочносвязанных с белково-липидным комплексом форм. Кроме того, вольфрам активировал процессы циклического и нециклического фосфорилирования, а также интенсивность фотосинтеза. По мнению авторов, вольфрам участвует в функционировании электронтранспортной цепи хлоропластов. Как свидетельствуют полученные ими данные, активация фотосинтетических процессов в растениях, обработанных водным раствором вольфрама, приводила к заметному увеличению продуктивности винограда и повышению качества ягод.

Вольфрам умеренно токсичен для растений. Например, признаки токсикоза у растений, произрастающих в зонах рудной минерализации, отмечались при содержаниях вольфрама, в 18 раз превышающих фоновые уровни – 2,7 мг/кг. Высокие дозы вольфрама в питательном растворе могут оказать антагонистическое воздействие на многие металлы микроэлементы, в частности на молибден. При замещении молибдена вольфрамом в нитратредуктазе последний теряет катализирующую способность. По-видимому, W^{6+} более стабилен, нежели Mo^{6+} , и изменение его валентности не всегда имеет место. Существует антагонистическое влияние вольфрама на активность молибдена в фиксации азота клубеньковыми бактериями бобовых растений. При этом степень его влияния на активность молибдена зависит от рН среды.

Вольфрам оказывает влияние на обмен веществ и продуктивность животных. Так, В. Балаев (1975) установил повышение активности ферментов тканевого дыхания – сукцинатдегидрогеназы и цитохромоксидазы – и роста животных при повышении уровня вольфрама в рационе до 13,4 мг/кг массы корма. Как сообщает А.И. Войнар (1960), высокие дозы этого элемента блокируют активизирующее влияние молибдена на ксантинооксидазу.

Анионная форма вольфрама легко абсорбируется в желудочно-кишечном тракте. Металлический вольфрам и его катионные формы не абсорбируются в организме (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000).

В организм человека вольфрам в основном поступает с пищей и водой. По данным Дж. Эмсли (1993), в костной ткани этого элемента содержится $0,25 \cdot 10^{-7} \%$, в крови – 0,001 мг/л; а ежедневный прием с пищей составляет 0,001-0,015 мг.

Независимо от пути поступления в организм максимальная концентрация вольфрама отмечается в почках, легких и скелете. Выводится этот элемент через почки и желудочно-кишечный тракт, причем скорость выведения с мочой в 38 раз больше, чем с калом. Биологический период полувыведения вольфрама из организма в целом, из костей и печени соответственно равны 1, 9 и 4 сут. (Дворкин Э.А., 1989; Москалев Ю.И., 1985).

4.4.6. Гадолиний

С гадолия начинается итриевая подгруппа редкоземельных элементов, а это значит, что на электронных оболочках его атомов должны быть электроны с антипараллельными спинами. Всего один дополнительный электрон появился в атоме гадолия по сравнению с атомом предшествующего элемента, европия. Он, этот добавочный электрон, попал на вторую снаружи оболочку, а первые пять электронных «слоев», в том числе и развивающаяся у большинства лантаноидов оболочка N, у атомов европия и гадолия построены одинаково.

В.В. Станцо, 1977

4.4.6.1. Химия и история открытия гадолия

Гадолий – химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 64 и атомной массой 157,25; относится к лантаноидам. Природный гадолий состоит из смеси нескольких изотопов: ^{152}Gd , ^{154}Gd , ^{155}Gd , ^{156}Gd , ^{157}Gd , ^{158}Gd и ^{160}Gd , относительная распространенность которых на Земле соответственно равна 0,20, 2,18, 14,80, 20,47, 15,65, 24,84 и 21,86 %. Изотоп ^{152}Gd радиоактивен с периодом полураспада $1,1 \cdot 10^{14}$ лет. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 145-151, 153, 159, 161, 162. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{145}Gd , ^{146}Gd , ^{147}Gd , ^{148}Gd , ^{149}Gd , ^{151}Gd , ^{153}Gd и ^{159}Gd , имеющих период полураспада соответственно 22,9 мин, 48,3 сут., 38,1 ч, 93 г., 9,4 сут., 120 сут., 242 сут., 18,56 ч. Практический интерес представляет ^{153}Gd – γ -излучатель (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома гадолия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$; атомный радиус 180,2, ионный: $\text{Gd}^{+3} - 97$, ковалентный – 161 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,20, по Оллреду 1,11; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 8,22, по Фрезе-Фишеру 11,28 (Эмсли Дж., 1993).

Элемент № 64 был открыт в 1880 г. Первооткрыватель этого элемента – швейцарский химик Жан Шарль Галиссар де Мариньяк (1817–1894) – долгое время работал во Франции. Общие научные интересы – редкие земли и спектральный анализ – сблизили его с П.Э. Лекоком де Буабодраном, который с согласия Ш.Г. Мариньяка, назвал гадолиниевой открытую им новую землю. А через два года после смерти Ш.Г. Мариньяка был впервые получен в относительно чистом виде элементарный гадолий. Между прочим, это был первый случай в истории науки, когда химический элемент назвали в память об ученом – Юхане Гадолине, одном из первых исследователей редких земель (Станцо В.В., 1977).

Гадолий – серебристо-белый металл семейства редкоземельных элементов. Он медленно реагирует с водой и растворяется в кислотах. Гадолию свойственно наивысшее среди всех элементов сечение захвата тепловых нейтронов: 46 тыс. барн – такова эта величина для природной смеси изотопов га-

долиния. А у гадолия-157 (его доля в природной смеси – 15,65 %) сечение захвата превышает 150 тыс. барн. Это «рекордсмен» среди всех стабильных изотопов. Столь большое сечение захвата дает возможность применять гадолиний при управлении цепной ядерной реакцией и для защиты от нейтронов.

Гадолинию свойственна хорошая совместимость с другими компонентами черных металлов. Поэтому в них можно, не учитывая однородности, вводить до 30 % этого элемента. Гадолиний имеет высокое по сравнению со всеми другими лантаноидами удельное электрическое сопротивление – примерно вдвое больше, чем у его аналогов. А его удельная теплоемкость на 20 % превышает удельную теплоемкость лантана и церия. На конец, магнитные свойства ставят элемент № 64 в один ряд с железом, кобальтом и никелем. Сплав гадолия с церием и рубидием в области сверхнизких температур приобретает сверхпроводимость. Применяется в производстве магнитов, огнеупоров, в электронике, для нейтронной радиографии, в сплавах, в частности с железом, для изготовления магнитооптических регистрирующих устройств (Эмсли Дж., 1993).

4.4.6.2. Биогеохимия гадолия

Кларк гадолия земной коры равен $7,7 \cdot 10^{-4}$ %. Этот элемент присутствует как в магматических, так и в осадочных горных породах (табл. 50; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 50. Содержание гадолия в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–0,8	Глины	6,4–7,4
Основные	2–8	Сланцы	5,0–6,5
Средние	7–10	Песчаники	3–10
Кислые	4,3–10,0	Известняки	1,3–2,7

Как показали изыскания Ю.А. Большакова (1976), гадолиний присутствует практически во всех породах земной коры и других природных объектах (табл. 51). По оценкам ученых, среднее содержание гадолия в почвах мира колеблется от 3,0 до 4,7 мг/кг. В тканях и органах растений его содержание колеблется в пределах 2–560 мг/кг сухой массы. Он найден в овощах, кормовых травах, лишайниках, мхах и хвощах.

Основные пути поступления гадолия в организм животных и человека – органы дыхания, желудочно-кишечный тракт и кожа. По данным И.Я. Василенко (1990), коэффициент всасывания его из желудочно-кишечного тракта человека $3 \cdot 10^{-1}$. При интратрахеальном введении ^{153}Gd крысам через 1 сут. максимальные количества его содержатся в скелете и печени, соответственно 43,4 и 42,6 %. В почках гадолия накапливается 3,33 %, в легких – 9,9 %, мышцах – 1,38 %. Содержание изотопа ^{153}Gd в яичниках и надпочечниках незначительно. Всасывание в кровь и последующее его нахождение составляет десятые и сотые доли процента (Заликин Г.А., 1972).

Таблица 51. Содержание гадолиния в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты (бронзитовые и гиперстеновые)	0,31	Толейты островных дуг	3,31
Силикатная фаза хондритов	0,38	Толейты континентальные	4,65
Лерцолиты всех районов	0,76	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	5,13
Лерцолиты срединно-океанических хребтов	0,45	Щелочные базальты	6,9
Лерцолиты континентов и островов	1,27	Кимберлиты	7,5
Гарцбургиты срединно-океанических хребтов	0,05	Базальты континентальные	6,2
Гарцбургиты океанических островов	0,79	Андезиты островных дуг	3,75
Эклогиты	2,54	Дациты островных дуг	5,1
Толейты океанические	5,05	Риолиты	7,3
Толейты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	5,43	«Средние» породы с $SiO_2 < 60\%$	7,6
Толейты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	3,46i	Гранитоиды с 60-70% SiO_2	7,4
Граувакки и метапесчаники докембрия	3,85	Граниты с $SiO_2 > 70\%$	7,6
Сланцы докембрия	4,3	Граниты докембрия	5,75
Карбонаты докембрия	0,46	Глины платформ	6,0
Железистые роговики и кварциты	1,1	Пески платформ	2,45
Среднее для 18 докембрийских формаций	2,68	Карбонаты платформ	1,6
Осадочные породы платформ	3,6	Глины геосинклинали	5,2
Морская вода периферии океана*	13,2	Пески геосинклинали	3,2
Морская вода открытого океана*	7,22	Карбонаты геосинклинали	1,4

* Данные по морской воде в $n \cdot 10^{-7}$ г/т

У крыс содержание изотопа ^{153}Gd в скелете почти не изменяется за 256 сут., в то время как в печени оно резко снижается: через 4 сут. обнаруживается 21,6 % первоначального содержания, через 16 сут. – 8,7 %, через 128 сут. – 0,61 %. Выделение гадолиния из организма происходит с калом и мочой (Василенко И.Я., 1990).

4.4.7. Галлий

Галлий обычно сопровождает алюминий и содержится во всех алюмосиликатах... Поэтому там, где имеется накопление алюминия, относительно повышается и содержание галлия.

А.П. Виноградов, 1957

4.4.7.1. Химия и история открытия галлия

Галлий – химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 31 и атомной массой 69,72; серебристо-белый мягкий металл. В природе встречается два стабильных изотопа галлия: ^{69}Ga и ^{71}Ga , относительная распространенность которых на земле составляет соответственно 60,5 и 39,5 %. Известны радиоактивные изотопы галлия с массовыми числами 63-68, 70, 72-76. Наибольшее практическое значение имеют изотопы ^{65}Ga , ^{66}Ga , ^{67}Ga , ^{68}Ga , ^{70}Ga , ^{72}Ga и ^{73}Ga с периодом полураспада соответственно 15,2 мин, 9,4 ч, 78,26 ч, 68 мин, 21,15 мин, 14,1 ч и 4,91 ч.

Электронная структура атома галлия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$; атомный радиус 122,1, ковалентный – 125, ионный: Ga^+ – 113, Ga^{3+} – 62 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,81, по Оллреду 1,82; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 5,00, по Клементи 6,22, по Фрезе-Фишеру 6,72 (Калистратова В.С., 1990; Эмсли Дж., 1993).

Французский химик Поль Эмиль Лекок де Буабодран вошел в историю как открыватель трех новых элементов: галлия (1875), самария (1879) и диспрозия (1886). Первое из этих открытий принесло ему славу.

Открытие галлия зафиксировано с точностью до часа. «27 августа 1875 г. в пятницу между тремя и четырьмя часами вечера я обнаружил признаки вероятного существования нового простого тела в продуктах химического исследования цинковой обманки из рудника Пьерфитта в долине Аргело (Пиренеи),» – этими словами П.Э. Лекок де Буабодран начал свой доклад в Парижской Академии наук. Констатация существования нового еще неизвестного элемента в природном объекте была достигнута спектральным анализом. Ученый, исследуя спектр цинковой обманки, обнаружил новую фиолетовую линию (длина волны 4170 Å). Позже им же был выделен новый элемент и дано название «галлий» в честь Галлии – древнего названия Франции.

Необходимо отметить, что галлий был одним из трех элементов, предсказанных Д.И. Менделеевым пятью годами раньше под названием экаалюминий. Приводим для сравнения таблицу основных свойств предсказанного Д.И. Менделеевым экаалюминия и открытого П.Э. Лекоком де Буабодраном галлия.

Экаалюминий	Галлий
Атомный вес около 68	Атомный вес 69,72
Должен быть низкоплавким	Температура плавления 29,75°C
Удельный вес близок к 6,0	Удельный вес 5,9 (в твердом состоянии) и 6,095 (в жидком)
Атомный объем 11,5	Атомный объем 11,8
Не должен окисляться на воздухе	Слегка окисляется только при красном калении
При высокой температуре должен разлагать воду	При высокой температуре разлагает воду
Формулы соединений: $EaCl_3$, Ea_2O_3 , $Ea_2(SO_4)_3$	Формулы соединений: $GaCl_3$, Ga_2O_3 , $Ga_2(SO_4)_3$
Должен образовывать квасцы $Ea_2(SO_4)_3 \cdot Me_2SO_4 \cdot 24H_2O$, но труднее, чем алюминий	Образует квасцы состава $(NH_4)Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Окись Ea_2O_3 должна легко восстанавливаться и давать металл более летучий, чем Al, а потому можно ожидать, что экаалюминий будет открыт путем спектрального анализа	Галлий легко восстанавливается из окиси прокаливанием в токе водорода, открыт при помощи спектрального анализа

Как только Д.И. Менделеев узнал об открытии галлия, тут же написал письмо в Париж: «Способ открытия и выделения, а также немногие описанные свойства заставляют предполагать, – говорилось в его письме, – что новый металл не что иное, как экаалюминий». Спустя некоторое вре-

мя П.Э. Лекок де Буабодран прислал автору периодической системы фотографию с подписью «Почтительный знак совершенного уважения и мое живейшее желание считать Менделеева в числе моих друзей. Л. де Б.», а Д.И. Менделеев под ней написал: «Лекок де Буабодран. Париж. В 1875 г. открыл экаалюминий, названный галлием, Ga=69,7». Ф. Энгельс после ознакомления с вышедшим в 1879 г. учебником химии Г. Роско и К. Шорлеммера, где было впервые рассказано о менделеевском предсказании экаалюминия и его воплощении в галлии, в своей статье для «Диалектики природы» укажет, что «Менделеев, применив бессознательно гегелевский закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Леверье, вычислившего орбиту еще неизвестной планеты – Нептуна» (Сулименко Л.М., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

На воздухе при обычной температуре галлий стоек. Выше 260°C в сухом кислороде наблюдается медленное окисление (пленка окиси защищает металл). В серной и соляной кислотах галлий растворяется медленно, в плавиковой – быстро, в азотной кислоте на холоду галлий устойчив. В горячих растворах щелочей галлий медленно растворяется. Хлор и бром реагируют с галлием на холоду, иод – при нагревании. Расплавленный галлий при температурах выше 300°C взаимодействует со всеми конструктивными металлами и сплавами.

Наиболее устойчивы трехвалентные соединения галлия, которые во многом близки по химическим свойствам соединениям алюминия. Кроме того, известны одно- и двухвалентные соединения этого элемента. Высший окисел Ga_2O_3 – вещество белого цвета, нерастворимое в воде. Соответствующая ему гидроокись осаждается из растворов солей галлия в виде белого студенистого осадка. Она имеет ярко выраженный аморфный характер. При растворении в щелочах образуются галлаты (например, $Na[Ga(OH)_4]$), при растворении в кислотах – соли галлия: $Ga_2(SO_4)_3$, $GaCl_3$ и др. Кислотные свойства у гидроокиси галлия выражены сильнее, чем у гидроокиси алюминия (интервал выделения $Al(OH)_3$ лежит в пределах $pH=10,6-4,1$, а $Ga(OH)_3$ в пределах $pH=9,7-3,4$). В отличие от $Al(OH)_3$, гидроокись галлия растворяется не только в сильных щелочах, но и в растворах аммиака. При кипячении из аммиачного раствора вновь выпадает гидроокись галлия.

Из солей галлия наибольшее значение имеют хлорид $GaCl_3$ и сульфат $Ga_2(SO_4)_3$. Последний с сульфатами щелочных металлов и аммония образует двойные соли типа квасцов, например $(NH_4)Ga_2(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Галлий образует малорастворимый в воде и разбавленных кислотах ферроцианид $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$, что может быть использовано для его отделения от алюминия и ряда других элементов.

4.4.7.2. Биогеохимия галлия

Кларк галлия земной коры равен $1,8 \cdot 10^{-3} \%$, почвы – $2,2 \cdot 10^{-3}$, морской воды – $3 \cdot 10^{-3} \%$ (Эмсли Дж., 1993). Галлий – типичный рассеянный элемент. Единственный минерал галлия – галлит $CuGaS_2$ – очень редок. В основных почвообразующих породах этот элемент распределен относительно равномерно (табл. 52; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 52. Содержание галлия в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	1–3	Глины	19–25
Основные	15–20	Сланцы	15–25
Средние	15–24	Песчаники	5–12
Кислые	16–20	Известняки	1–3

В магматических и метаморфических породах содержание галлия составляет 5–25 мг/кг, однако, в ультраосновных и известковистых породах концентрация этого элемента около 3 мг/кг. Несколько повышенные концентрации галлия установлены в полевых шпатах и амфиболах. При выветривании он ведет себя так же, как алюминий, и обычно тесно связан с бокситами и другими алюмосодержащими минералами. Эта главная черта поведения галлия проявляется в том, что в почвенном профиле его содержание положительно коррелирует с содержанием глинистой фракции. Распределение этого элемента в почвах также обнаруживает связь его с оксидами железа и марганца. Ионная форма галлия в природных средах – Ga^{3+} , но миграция его ограничена, вероятно, главным образом из-за низкой растворимости $Ga(OH)_3$. Галлий склонен к накоплению в органическом веществе почвы. Более того, наибольшие концентрации его установлены в биолитах (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). В водах рек и озер концентрация галлия изменяется от $6 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ мг/л и в среднем составляет $9 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Более высокие концентрации характерны для вод полиметаллических месторождений.

Содержание галлия в почвах мира колеблется от 1 до 70 мг/кг. Содержание галлия в почвах бывшего СССР в большинстве случаев находится в диапазоне 6–17 мг/кг (Грибовская И.Ф., Летунова С.В., Романова С.И., 1968). В пробах британской почвы, принятой за международный эталон, галлия содержится 21 мг/кг. Для почв Шотландии, развитых на известняках, содержание этого элемента составляет 2–7 мг/кг и в среднем около 4 мг/кг. Почвы Новой Зеландии, сформированные на базальтах и андезитах, содержат галлия от 16 до 48 мг/кг. Обогащены этим элементом известковистые почвы Китая, в которых содержание галлия доходит до 20–50 мг/кг. Примерно такие же концентрации элемента характерны для большинства почв США (табл. 53; Shacklette Н.Т., Voerngen J.G., 1984). Основным антропогенными источниками поступления галлия в почву и другие объекты окружающей среды являются алюминиевые заводы и сжигание угля.

Галлий присутствует во всех тканях и органах растений, животных и человека. Его поглощение корневой системой растений обычно пропорционально концентрации в почвенном растворе и скорости переноса воды. Потребление этого элемента растениями носит пассивный характер. Галлий характеризуется неоднородным распределением в органах растений. Как правило, наиболее высокое его содержание отмечается в корнях и стеблях. Мало галлия содержат листья, еще меньше – плоды и семена.

Таблица 53. Содержание галлия в поверхностном слое почв США, мг/кг

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы	<5–30	11,0
Легкие суглинистые почвы	5–50	20,5
Лессовые почвы	5–30	16,5
Глинистые почвы	5–70	18,5
Аллювиальные почвы	5–30	18,0
Лесные почвы	<5–50	17,0
Черноземы	7–30	15,0
Органические лесные почвы	<5–50	13,5

Судя по сводке А. Кабата-Пендиаса и Х. Пендиаса (1989), содержание галлия в растениях изменяется в пределах от 0,02 до 60 мг/кг сухой массы. Накопителями этого элемента являются мхи и лишайники. Высокое содержание галлия характерно для большинства растений США. В аборигенных видах растений этой страны концентрация галлия составляет 3-30 мг/кг.

В бывшем Советском Союзе определением содержания галлия в растениях занимались А.Г. Дворников, Л.Б. Овсянникова, О.Г. Сиденко (1976); И.Ф. Грибовская, С.В. Летунова и С.И. Романова (1968). Согласно полученным ими данным содержание этого элемента в растениях относительно низкое – 0,02-5,5 мг/кг сухой массы. Данные в пользу необходимости галлия для растений в литературе нами не обнаружены, но исключить стимулирующего воздействия слабых концентраций или токсичности высокого содержания в почвенном растворе нельзя.

Соединения галлия плохо всасываются из желудочно-кишечного тракта. Коэффициент всасывания галлия из желудочно-кишечного тракта человека не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ (Москалев Ю.И., 1985). После парентерального введения цитрата галлия животным основная масса этого элемента обнаруживается в скелете и почках. Через двое суток концентрация галлия в костях была на 1-2 порядка выше, чем во внутренних органах. В костной ткани человека обнаруживается около 0,17 мг этого элемента. Распределяется галлий в костной ткани аналогично стронцию и радио. Особенно заметно накопление этого элемента в зонах роста костей молодых животных, в т. ч. в эпифизарных хрящах, а также в костных мозолях при заживлении переломов. После подкожного введения 100 мг нерадиоактивного галлия наиболее высокие концентрации его обнаруживаются в скелете, почках, печени и селезенке, а наиболее низкие – в мышцах. По данным Дж. Эмсли (1993), мышечная ткань галлия содержит $0,014 \cdot 10^{-6} \%$, кровь – около 0,08 мг/л.

Отмечены различия в распределении ^{72}Ga в зависимости от характера аниона. Хлорид ^{72}Ga накапливается преимущественно в костях и печени и экскретируется главным образом через почки. Ализаринат ^{72}Ga депонируется в основном в печени, селезенке и в меньших количествах – в костях; экскретируется в равных количествах с мочой и калом. Цитрат ^{72}Ga депонируется преимущественно в костях, где его содержание в 4-14 раз боль-

ше, чем в печени и селезенке; выделяется он главным образом с мочой (Войнар А.И., 1960). У людей за 24 ч с мочой выделяется 50 % введенного внутривенно ^{72}Ga и только 1 % – с калом.

4.4.8. Гафний

Стержни металлического гафния применяются в ядерной технике как материал, регулирующий мощность ядерного реактора благодаря большой способности к захвату нейтронов. Из металлического гафния изготавливают нити и катоды для электронных трубок, поскольку он тугоплавок и обладает способностью к высокой электронной эмиссии... Он применяется в турбореактивных двигателях, ракетах, спутниках, а также в высоковакуумной технике, обладающей свойством сильно поглощать газы.

Р. Рипан, И. Четяну, 1972

4.4.8.1. Химия и история открытия гафния

Гафний – химический элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 72 и атомной массой 178,49; серебристо-белый металл. В состав природного гафния входят 6 стабильных изотопов: ^{174}Hf , ^{176}Hf , ^{177}Hf , ^{178}Hf , ^{179}Hf и ^{180}Hf , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 0,163 %; 5,21; 18,56; 27,10; 13,75 и 35,22 %. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 157-173, 175, 181-183. Наиболее изученными из них являются изотопы: ^{170}Hf , ^{172}Hf , ^{173}Hf , ^{175}Hf , $^{177\text{m}}\text{Hf}$, $^{178\text{m}}\text{Hf}$, $^{179\text{m}}\text{Hf}$, $^{180\text{m}}\text{Hf}$, ^{181}Hf , $^{182\text{m}}\text{Hf}$, ^{182}Hf , ^{183}Hf и ^{184}Hf , имеющие период полураспада соответственно 16,01 ч, 1,87 г., 24 ч, 70 сут., 51,4 мин, 31 г., 25,1 сут., 5,5 ч, 42,4 сут., 61,5 мин, $9 \cdot 10^6$ лет, 64 мин и 4,12 ч (Осипов В.А., 1990).

Электронная структура атома гафния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 5f^0 6s^2$; атомный радиус 156,4, ковалентный – 144, ионный: Hf^{4+} – 84 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,3, по Оллреду 1,23; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,15, по Клементи 9,16, по Фрезе-Фишеру 13,27 (Эмсли Дж., 1993).

Д.И. Менделеев предвидел будущее открытие элемента с порядковым номером 72, но описать его химические свойства не мог. Ученые в то время считали, что цирконию в природе сопутствует элемент, который называли «норием», а затем «жаргонием», «эвксением» и «оксанием». Однако эти названия быстро исчезли, поскольку существование предполагаемого элемента доказать не удалось. Долгое время элемент с атомным номером 72 искали в минералах редких земель.

В 1911 г. Ж. Урбен сообщил об открытии нового элемента в рудах редких земель. В честь некогда населявших территорию Франции древних племен кельтов он назвал новый элемент кельтием. Однако, предложив название для этого элемента, Ж. Урбен не был абсолютно уверен, что оно по праву принадлежит неизвестному ранее элементу. Чтобы полностью рассеять свои сомнения, ученый послал образцы кельтия в Оксфорд в лабораторию своему коллеге Г. Мозли, чтобы тот изучил их рентгеноспек-

тральным методом. На основании своих рентгеновских снимков, выполненных в 1914 г., Г. Мозли сделал вывод, что кельтий – это всего лишь смесь известных редких земель. В 1921 г. Н. Бор показал, что элемент № 72 должен иметь строение атома, подобное цирконию, и что, следовательно, его надо искать не среди редкоземельных элементов, как думали раньше, а среди минералов циркония. Венгерский химик Д. Хевеши и голландский физик Д. Костер систематически исследовали минералы циркония методом рентгеноспектрального анализа и в 1922 г. обнаружили элемент № 72, назвав его гафнием в честь древнего имени Копенгагена – Гафина, где было сделано это открытие (Полежаев Ю.М., 1977).

Химическая активность гафния несколько меньше, чем циркония. Основная валентность гафния равна 4. Известны также соединения одно-, двух- и трехвалентного гафния.

При комнатной температуре компактный гафний совершенно устойчив к атмосферным газам. Однако при нагревании выше 600°C быстро окисляется и взаимодействует, подобно цирконию, с азотом и водородом. Гафний отличается коррозионной стойкостью в чистой воде и водяных парах до температур 400°C. Порошкообразный гафний пирофорен. Двоокись гафния HfO_2 – белое тугоплавкое ($t_{\text{пл}} 2780^\circ\text{C}$) вещество, обладающее высокой химической стойкостью. Двоокись гафния и соответствующие ей гидроксиды ($\text{HfO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HfO}(\text{OH})_2$) амфотерны с преобладанием основных свойств. При нагревании HfO_2 с щелочами и окислами щелочноземельных металлов образуются гафнаты, например Me_2HfO_3 , Me_4HfO_4 , $\text{Me}_2\text{Hf}_2\text{O}_5$.

При нагревании гафний реагирует с галогенами, образуя соединения типа HfX_4 (тетрафторид HfF_4 , тетрахлорид HfCl_4). При высокой температуре гафний взаимодействует с углеродом, бором, азотом, кремнием, образуя металлоподобные, тугоплавкие, весьма устойчивые по отношению к химическим реагентам соединения: HfB , HfB_2 ($t_{\text{пл}} 3250^\circ\text{C}$), HfC ($t_{\text{пл}} 3887^\circ\text{C}$), HfN ($t_{\text{пл}} 3310^\circ\text{C}$), Hf_2Si , HfSi , HfSi_2 . Металлический гафний растворяется в плавиковой и концентрированной серной кислотах и расплавленных фторидах щелочных металлов. Он практически не растворим в азотной, соляной, фосфорной и органических кислотах и весьма устойчив по отношению к растворам щелочей. К числу хорошо растворимых в воде соединений гафния, которые находят применение в технологии и аналитической химии, принадлежат тетрахлорид и оксихлорид – HfCl_4 и $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, нитраты и сульфаты гафния – $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2$ и 6), $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для гафния характерно образование комплексов с различными органическими кислородсодержащими соединениями (Комиссаров Л.Н., 1971).

4.4.8.2. Биогеохимия гафния

Гафний – химический и геохимический аналог циркония, радиусы их ионов одинаковы. Собственных минералов гафний не имеет. В природе встречается в виде примесей, особенно в минералах циркония. Содержание гафния в минералах циркония (бадделейт, циркон и его разновидности – циртолит, малакон) составляет 0,5-4,0 % по отношению к количеству циркония. Тортвейтит $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ содержит малые количества гафния. Присутствие этого элемента установлено и в некоторых метеоритах.

Кларк гафния в земной коре – $1 \cdot 10^{-4}$ %. Отношение Hf/Zr используется для геохимической характеристики магматических и гидротермальных процессов. Технофильность гафния небольшая – $5 \cdot 10^5$ (Перельман А.И., 1989). Концентрации гафния в горных породах, как правило, лежат в диапазоне 0,1-10,0 мг/кг (табл. 54; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 54. Содержание гафния в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–0,6	Глины	2,8–6,0
Основные	1,0–4,8	Сланцы	2,8–4,0
Средние	2–10	Песчаники	3,0–3,9
Кислые	2–5	Известняки	0,3

Гафний в том или ином количестве присутствует во всех почвах. В верхнем слое почв Канады в количестве 1,8-10,0 мг/кг, почвах Болгарии – 1,8-18,7 мг/кг, в эталонных почвах Англии – 5 мг/кг.

Гафний обнаружен в водах рек, озер, морей и океанов. Кларк его в морской воде равен $7 \cdot 10^{-10}$ % (Эмсли Дж., 1993).

Гафний – обычный компонент растительных и животных тканей. Согласно многолетним исследованиям А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989), обычный уровень содержания гафния в растениях находится в интервале 0,01-0,4 мг/кг сухой массы. В овощах и фруктах его количество находится в диапазоне 0,6-1,1 мкг/кг влажной массы. Органы растений существенно различаются по содержанию гафния. Большая часть этого элемента остается в самой корневой системе. В листьях гафния обнаружено значительно меньше, чем в корнях (Озолия Г.Р., Кюнъке Л.М., 1978).

Величина всасывания гафния из желудочно-кишечного тракта приблизительно равна $1 \cdot 10^{-4}$. При внутривенном введении животным гафния в виде его комплекса с натриевой солью миндальной кислоты было отмечено накопление этого элемента в печени, скелете и селезенке. К концу первых суток в крови обнаружено около 4 % введенного гафния. Через 8 сут. основное количество гафния обнаружено в печени – 42,8 %, скелете – 25,8 % и селезенке – 7,7 %. За 6 сут. эксперимента экскретируется преимущественно с мочой около 7 % введенного количества этого элемента. Отношение выведения с мочой к выделению с калом для гафния равно 2,4. Биологические периоды полувыведения этого элемента из организма человека в целом, из печени, селезенки, почек и костей соответственно равны 563, 625, 350, 563 и 600 сут. (Москалев Ю.И., 1985).

4.4.9. Германий

Германий – это один из самых редких рассеянных элементов, который, как и селен, присутствует в малых количествах в некоторых разновидностях цинковых обманок. Германий встречается также в некоторых сортах каменного угля.

А.Е. Ферсман, 1959

Этот элемент не так прочен, как титан или вольфрам. Он не может служить почти неисчерпаемым источником энергии, как уран или плутоний. Не свойственна ему и высокая электропроводность, сделавшая медь главным металлом электротехники. И не германий, а железо – главный элемент нынешней техники в целом. Тем не менее, этот элемент – один из самых важных для технического прогресса, потому что... германий стал важнейшим полупроводниковым материалом.

Т.И. Молавер, 1977

4.4.9.1. Химия и история открытия германия

Германий – химический элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 32 и атомной массой 72,59; твердое вещество серебристо-белого цвета с металлическим блеском. В природе встречается пять стабильных изотопов германия: ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge и ^{76}Ge , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 20,5, 27,4, 7,8, 36,5 и 7,8 %. Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 65-69, 71, 75, 77, 78. Из них наиболее изучены: ^{66}Ge , ^{67}Ge , ^{68}Ge , ^{69}Ge , ^{71}Ge , ^{75}Ge , ^{77}Ge и ^{78}Ge , имеющие период полураспада соответственно 2,27 ч, 18,7 мин, 288 сут., 39,05 ч, 11,8 сут., 82,78 мин, 11,3 ч и 87 мин.

Электронная структура атома германия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$; атомный радиус 122,5, ковалентный – 122, ионный: Ge^{4+} – 272, Ge^{2+} – 90 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,01, по Оллреду 2,02; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 5,65, по Клементи 6,78, по Фрезе-Фишеру 7,92 (Осипов В.А., 1990).

Существование элемента экасилиция – аналога кремния было предсказано Д.И. Менделеевым еще в 1871 г. Приводим для сравнения таблицу основных свойств предсказанного Д.И. Менделеевым экасилиция и открытого позже германия.

Экасилиций	Германий
Атомный вес 72	Атомный вес 72,6
Удельный вес 5,5	Удельный вес 5,469
Атомный объем 13	Атомный объем 13,57
Высший окисел EsO_2	Высший окисел GeO_2
Удельный вес его 4,7	Удельный вес его 4,703
Хлористое соединение EsCl_4 – жидкость с температурой кипения около 90°C	Хлористое соединение GeCl_4 – жидкость с температурой кипения 83°C
Соединение с водородом EsH_4 газообразно	Соединение с водородом GeH_4 газообразно
Металлоорганическое соединение $\text{Es}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ с температурой кипения 160°C	Металлоорганическое соединение $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ с температурой кипения $163,5^\circ\text{C}$

В 1886 г. профессор Фрейбергской горной академии А. Вейсбах открыл новый минерал серебра – аргиродит. Этот минерал был затем передан профессору технической химии Клеменсу Винклеру для полного анализа. Довольно быстро он выяснил, что серебра в минерале 74,72 %, серы – 17,13, ртути – 0,31, закиси железа – 0,66, окиси цинка – 0,22 %. И почти 7 % веса нового минерала приходилось на долю некоего непонятого элемента, скорее всего еще неизвестного. К. Винклер выделил неопознанный компонент аргиродита, изучил его свойства и понял, что действительно нашел новый элемент. 6 февраля в докладе Немецкому химическому обществу К. Винклер сообщил, что ему удалось получить некоторые соединения нового элемента и выделить его в свободном состоянии. Сообщение ученого было напечатано и послано во многие научные учреждения мира. Вот какой текст получило Русское физико-химическое общество: «Подписавшийся имеет честь известить Русское физико-химическое общество, что он в аргиродите нашел новый неметаллический элемент, близкий по свойствам к мышьяку, сурьме, который он назвал германием. Аргиродит представляет собой новый минерал, открытый Вейсбахом во Фрейберге и состоящий из серебра, серы и германия». Три обстоятельства в этом тексте заслуживают внимания: во-первых, то, что К. Винклер считает новый элемент неметаллом; во-вторых, то, что предполагается его аналогия с мышьяком и сурьмой, и, в-третьих, то, что он уже имеет определенное название. Первоначально К. Винклер думал о другом названии – «нептуний», но оказалось, что это название уже дано ошибочно открытому элементу. Тогда К. Винклер предложил германий в честь своей страны. Как выяснилось позже, германий в значительной степени амфотерен, в связи с чем его характеристика как неметалла не может считаться целиком неправильной. Куда острее явилась полемика о том, аналогом какого элемента в системе является германий. В первом своем сообщении К. Винклер называл мышьяк и сурьму. Среди первых откликов на открытие было письмо немецкого химика В. Рихтера, в котором тот прямо писал К. Винклеру, что, по всей вероятности, германий тождествен экасилицию. Видимо, мнение В. Рихтера повлияло на точку зрения автора открытия германия. В письме Д.И. Менделееву от 26 февраля он уже прямо заявил: «Милостивый государь! Разрешите мне при сем передать Вам отпечаток сообщения, из которого следует, что мной обнаружен новый элемент «германий». Сначала я был того мнения, что этот элемент заполняет пробел между сурьмой и висмутом в Вашей замечательно проникновенно построенной периодической системе и что этот элемент совпадает с Вашей экасурьмой, но все указывает на то, что здесь мы имеем дело с экасилицием. Я надеюсь вскоре сообщить Вам более подробно об этом интересном веществе; сегодня я ограничиваюсь лишь тем, что уведомляю Вас о весьма вероятном триумфе Вашего гениального исследования и свидетельствую Вам свое почтение и глубокое уважение».

Характерно, что аналогию: сурьма–германий Д.И. Менделеев считал неправильной. Однако, он и не считал германий экасилицием. По всей видимости, его удивил природный источник нового элемента, не имеющий ничего общего с предполагавшимися Д.И. Менделеевым ранее (руды титана и циркония). Автор открытия периодического закона предложил

иную гипотезу: германий есть аналог кадмия – экакадмий. Если природа галлия и скандия не внушала Д.И. Менделееву сомнений, то в отношении германия он проявил определенные колебания. Правда, они не были долгими, уже 2 марта Д.И. Менделеев телеграфировал К. Винклеру о признании тождества германия и экасилиция. Ниже приводим текст телеграммы: «Т. к. открытие германия является венцом периодической системы, то Вам, как «отцу» германия, принадлежит этот венец; для меня же является ценной моя роль предшественника и то дружеское отношение, которое я встретил у Вас». Вскоре в «Журнале русского физико-химического общества» была напечатана обстоятельная работа К. Винклера: «Германий – новый элемент». Она стала новой иллюстрацией блестящих совпадений предсказанных свойств экасилиция с действительными свойствами германия (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

В химических соединениях германий обычно проявляет валентности 2 и 4, причем более стабильны соединения 4-валентного германия. При комнатной температуре германий устойчив к действию воздуха, воды, растворам щелочей и разбавленных соляной и серной кислот, но легко растворяется в царской водке и в щелочном растворе перекиси водорода. Азотной кислотой медленно окисляется. При нагревании на воздухе до 500-700°C германий окисляется до окиси GeO и двуокиси GeO_2 . Двуокись германия – белый порошок с $t_{\text{пл}} 1116^\circ\text{C}$; растворимость в воде 4,3 г/л (20°C). По химическим свойствам амфотерна, растворяется в щелочах и с трудом в минеральных кислотах. Получается прокаливанием гидратного осадка ($\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), выделяемого при гидролизе тетраоксида GeCl_4 . Сплавлением GeO_2 с другими окислами могут быть получены производные германиевой кислоты – германаты металлов (Li_2GeO_3 , Na_2GeO_3 и другие) – твердые вещества с высокими температурами плавления. При взаимодействии германия с галогенами образуются соответствующие тетрагалогениды. Наиболее легко реакция протекает с фтором и хлором (уже при комнатной температуре), затем с бромом (слабое нагревание) и с иодом (при 700-800°C в присутствии CO). Одно из наиболее важных соединений германия тетрахлорид GeCl_4 – бесцветная жидкость; $t_{\text{пл}} 49,5^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} 83,1^\circ\text{C}$; плотность 1,84 г/см³ (20°C). Водой сильно гидролизуется с выделением осадка гидратированной двуокиси. Получается хлорированием металлического германия или взаимодействием GeO_2 с концентрированной HCl . Известны также дигалогениды германия общей формулы GeX_2 , монохлорид GeCl , гексахлордигерман Ge_2Cl_6 и оксихлориды германия (например GeOCl_2). Сера энергично взаимодействует с германием при 900-1000°C с образованием дисульфида GeS_2 – белого твердого вещества. Описаны также моносulfид GeS и аналогичные соединения германия с селеном и теллуrom, которые являются полупроводниками. Водород незначительно реагирует с германием при 1000-1100°C с образованием гермина $(\text{GeH})_x$ – малоустойчивого и легко летучего соединения. Германий образует соединения со многими металлами – германиды. Взаимодействием германидов с разбавленной соляной кислотой могут быть получены германоводороды ряда $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ вплоть до Ge_9H_{20} . Известен также гермиллен состава GeH_2 . С азотом германий непосредственно не реагирует, однако существует нитрид Ge_3N_4 , получающийся при действии аммиака на

германий при 700-800°C. С углеродом германий не взаимодействует. Германий образует соединения со многими металлами – германиды.

Известны многочисленные комплексные соединения германия, которые приобретают все большее значение как в аналитической химии, так и в процессах его получения. Германий образует комплексные соединения с органическими гидроксилсодержащими молекулами (многоатомными спиртами, многоосновными кислотами и другими). Получены гетерополикислоты германия. Так же, как и для других элементов IV группы, для германия характерно образование металлоорганических соединений, примером которых служит тетраэтилгерман $(C_2H_5)_4Ge$ (Поповкин Б.А., 1971).

4.4.9.2. Биогеохимия германия

Общее содержание германия в земной коре $7 \cdot 10^{-4} \%$, т. е. больше, чем, например, сурьмы, серебра, висмута. Однако собственные минералы германия встречаются исключительно редко. Почти все они представляют собой сульфосоли: германит $Cu_2(Cu,Fe,Ge,Zn)_2(S,As)_4$, аргиродит Ag_8GeS_6 , конфильдит $Ag_8(Sn,Ge)S_6$ и другие. Основная масса германия рассеяна в земной коре в большом числе горных пород и минералов: в сульфидных рудах цветных металлов, в железных рудах, в некоторых окисных минералах (хромите, магнетите, рутиле), в гранитах, диабазе и базальтах. Кроме того, германий присутствует почти во всех силикатах, в некоторых месторождениях каменного угля и нефти. Содержание германия в главных типах пород обычно составляет 0,3-2,4 мг/кг (табл. 55; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 55. Содержание германия в горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,7–1,5	Глины	1,0–2,4
Основные	0,8–1,6	Сланцы	1,3–2,0
Средние	1,0–1,5	Песчаники	0,8–1,2
Кислые	1,0–2,0	Известняки	0,3

Распределение германия сходно с распределением кремния, и наименьшее его содержание наблюдается в известковистых осадках и мафических магматических породах. В сульфидных рудах германий находится в ассоциации с некоторыми тяжелыми металлами. При выветривании германий частично переходит в подвижное состояние, однако он легко фиксируется в форме $Ge(OH)_4$ на глинистых минералах, оксидах железа и органическом веществе. Высокое содержание германия часто отмечается в углях.

Содержание германия в почвах колеблется от $1 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-3} \%$ и в среднем составляет $4 \cdot 10^{-4} \%$ (Виноградов А.П., 1957). Распространенность германия в разных типах почв весьма однообразна. Среднее содержание этого элемента в поверхностном слое почв США колеблется в пределах 0,8-1,5 мг/кг (табл. 56). Германий в почве может существовать в форме двухвалентного катиона; известны также его комплексные анионы $HGeO_2^-$, $HGeO_3^-$ и GeO_3^{2-} (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Германий присутствует в тканях растений, животных и человека.

Таблица 56. Содержание германия в поверхностном слое почв США, мг/кг

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	0,6–2,1	1,1
Легкие суглинистые почвы	0,6–1,6	1,2
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	0,9–1,6	1,3
Глинистые и суглинистые почвы	0,7–2,0	1,5
Аллювиальные почвы	0,6–2,1	1,3
Почвы на гранитах и гнейсах	1,0–1,4	1,3
Почвы на вулканических породах	1,1–1,8	1,4
Почвы на известняках и известковых породах	0,6–1,3	1,0
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	0,9–1,7	1,2
Светлые почвы пустынь	0,8–1,6	1,2
Пылеватые почвы прерий	0,7–1,4	1,1
Черноземы и темные почвы прерий	0,8–1,6	1,3
Легкие органические почвы	<0,1–1,1	0,8
Лесные почвы	0,7–1,8	1,4

Растения поглощают германий через корневую систему в форме GeO_2 . Содержание этого элемента в растениях колеблется от 0,01 до 0,1 мг/кг сухой массы, в золе растений германия – в среднем 20 мг/кг; в зерне – 0,09–0,7 мг/кг, а в овощах – 0,02–1,07 мг/кг влажной массы. Растения риса могут легко накапливать германий; в надземных частях они содержат его примерно до 1 % (в золе), несмотря на то, что германий очень токсичен для растений, а для риса – в особенности (Шеуджен А.Х., 2003).

Существует взаимодействие между германием и кремнием. Те растения, которые нуждаются в кремнии для роста и развития, более чувствительны к германию. Так, германий может нарушить кремниевый метаболизм и вызвать токсикоз у высококремниевых сортов риса (Алешин Е.П., Алибердов Р.М., Шеуджен А.Х. и др., 1989). Германий прежде всего тормозит прорастание семян и развитие растений. Физиологические функции этого элемента в растениях в настоящее время еще не выявлены.

В организме человека германий содержится в количестве: мышечная ткань – $0,14 \cdot 10^{-6}$ %, сердце, печень и мозг – $1 \cdot 10^{-4}$ %, кровь – 0,08 мг/л (Алексеенко В.А., 2000). Баланс этого элемента для условного человека: поступление с пищей и водой – 1,5 мг/сут.; экскреция с мочой – 1,4; с калом – 0,1 мг/сут. (Москалев Ю.И., 1985). Германий при различных путях введения (оральный, подкожный) быстро всасывается и быстро выделяется из тока крови. Величина всасывания принята равной единице (Осипов В.А., 1990). После поступления с пищей в кровь всасывается около 96 % его количества. Поступивший в организм германий выводится преимущественно с мочой. Присутствие этого элемента в сыворотке крови и выведение через почки свидетельствуют о возможности экскреции его с потом и другими жидкостями, выделяемыми организмом (Москалев Ю.И., 1985).

4.4.10. Гольмий

На VIII Менделеевском съезде (1958 г.) выступил известный немецкий ученый, один из первооткрывателей рения, Вальтер Ноддак. Но не рению был посвящен его доклад. «Техническое разделение и получение в чистом виде редкоземельных элементов семейства иттрия» – так была сформулирована тема. В. Ноддак рассказал, в частности, что ему пришлось проделать 10 тыс. фракционных кристаллизаций для того, чтобы выделить 10 мг чистой окиси гольмия... Сейчас методами жидкостной экстракции и ионного обмена получают сотни килограммов окиси гольмия чистотой более 99,99 %.

В.В. Станцо, 1977

4.4.10.1. Химия и история открытия гольмия

Гольмий – химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 67 и атомной массой 164,9304; относится к лантаноидам. Природный гольмий состоит из одного стабильного изотопа ^{165}Ho . Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 151-164, 166-170. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{155}Ho , ^{157}Ho , ^{159}Ho , ^{161}Ho , ^{162}Ho , $^{162\text{m}}\text{Ho}$, $^{164\text{m}}\text{Ho}$, ^{164}Ho , $^{166\text{m}}\text{Ho}$, ^{166}Ho , ^{167}Ho , имеющих период полураспада соответственно 48 мин, 12,6 мин, 33 мин, 2,5 ч, 68 мин, 15 мин, 37,5 мин, 29 мин, $1,2 \cdot 10^3$ лет, 26,8 ч и 3,1 ч (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома гольмия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{11} 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 176,6, ионный: Ho^{3+} – 89, ковалентный – 158 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,23, по Оллреду 1,10; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 8,44, по Фрезе-Фишеру 11,60 (Эмсли Дж., 1993).

Гольмий был открыт в 1878 г. П. Клеве (Упсала, Швеция) и независимо М. Делафонтейном и Ж.-Л. Соре (Женева, Швейцария). Название элементу № 67 дал П. Клеве: *Holmia* – так пишется по-латыни старинное название Стокгольма. Гольмий – серебристый металл семейства редкоземельных элементов. Медленно реагирует с кислородом и водой, растворяется в кислотах. Для соединений гольмия, элемента рассеянного и редкого, характерна желтая окраска различных оттенков. Гольмий – идеальный парамагнетик; применяется для концентрирования шлаков в высоких магнитных полях (Станцо В.В., 1990).

4.4.10.2. Биогеохимия гольмия

Кларк гольмия земной коры равен $1,4 \cdot 10^{-4}$ %. В таблице 57 приведены количественные данные содержания этого элемента в породах земной коры и других природных объектах (Балашов Ю.А., 1976).

В поверхностных слоях Атлантического и Тихого океанов этого элемента содержится $(1,6-2,4) \cdot 10^{-11}$ %, в глубинных – $(2,9-5,8) \cdot 10^{-11}$ %. Близки по содержанию гольмия магматические и осадочные горные породы (табл. 58; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 57. Содержание гольмия в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты (бронзитовые и гиперстеновые)	0,079	Толейты островных дуг	0,91
Силикатная фаза хондритов	0,099	Толейты континентальные	1,18
Лерцолиты всех районов	0,20	Щелочные базальты	1
Лерцолиты континентов и островов	0,30	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	0,95
Гарцбургиты океанических островов	0,18	Кимберлиты	0,8
Эклогиты	0,65	Базальты континентальные	1,05
Толейты океанические	1,24	Андезиты островных дуг	0,77
Толейты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	1,34	Дацинты островных дуг	0,95
Толейты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	0,97	Риолиты	1,66
Граувакки и метапесчаники докембрия	0,7	«Средние» породы с $SiO_2 < 60\%$	1,21
Сланцы докембрия	0,85	Гранитоиды с 60-70 % SiO_2	1,27
Железистые роговики и кварциты	0,25	Граниты с $SiO_2 > 70\%$	1,62
Среднее для 18 докембрийских формаций	0,52	Глины платформ	1,25
Осадочные породы платформ	0,65	Пески платформ	0,5
Карбонаты платформ	0,35	Глины геосинклинали	1,0
Морская вода периферии океана*	3,68	Пески геосинклинали	0,6
Морская вода открытого океана*	2,55	Карбонаты геосинклинали	0,23

*Данные по морской воде в $n \cdot 10^{-7}$ г/т

Таблица 58. Содержание гольмия в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–0,9	Глины	1,0–1,6
Основные	1,0–1,5	Сланцы	1,0–1,8
Средние	1,5–3,5	Песчаники	2
Кислые	1,3–2,0	Известняки	0,3

Содержание гольмия в почвах колеблется от 0,4 до 1,1 мг/кг и в среднем составляет 0,6 мг/кг. По концентрациям гольмия каких-либо заметных различий между разными типами почв не обнаружено. Гольмий найден в водных и наземных растениях. В растениях, принадлежащих различным ботаническим семействам, его содержится от 4 до 110 мкг/кг сухой массы. Накопителями этого элемента считаются мхи, лишайники, хвощи и луговые злаковые травы (Bowen H.J., 1979).

Гольмий в следовых количествах обнаружен в организмах всех видов животных. Коэффициент резорбции этого элемента из желудочно-кишечного тракта человека равен $3 \cdot 10^{-4}$. Содержание ^{166}Ho в скелете крыс составляет 55,6 %, в печени и выделениях с калом – 15,6 % всосавшегося в организм (Василенко И.Я., 1990).

4.4.11. Диспрозий

Диспрозий – один из самых распространенных элементов иттриевой подгруппы. В земной коре его в 4,5 раза больше, чем вольфрама. Выглядит он так же, как и остальные члены редкоземельного семейства, проявляет валентность 3+, окраска окиси и солей – светло-желтая, обычно с зеленоватым, реже с оранжеватым оттенком.

В.В. Станцо, 1977

4.4.11.1. Химия и история открытия диспрозия

Диспрозий – химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 66 и атомной массой 162,50; относится к лантаноидам. Природный диспрозий состоит из семи стабильных изотопов: ^{156}Dy , ^{158}Dy , ^{160}Dy , ^{161}Dy , ^{162}Dy , ^{163}Dy и ^{164}Dy , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 0,06; 0,10; 2,34; 18,9; 25,5; 24,9 и 28,2 %. Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 150-155, 157, 159, 165-167. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов ^{155}Dy , ^{157}Dy , ^{159}Dy , ^{165}Dy , ^{166}Dy , имеющих период полураспада соответственно 10 ч, 8,1 ч, 144,4 сут., 2,334 ч, 81,6 ч (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома диспрозия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 177,3, ионный: Dy^{3+} – 91, ковалентный – 159 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,22, по Оллреду 1,10; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 8,34, по Фрезе-Фишеру 11,49 (Эмсли Дж., 1993).

Название этого элемента происходит от греческого δυσπρόσιτος, что означает «труднодоступный», и отражает трудности, с которыми пришлось столкнуться его первооткрывателю. Окисел этого элемента – землю диспрозию – открыл П.Э. Лекок де Буабодран спектроскопически, а затем выделил ее из окиси иттрия. Произошло это в 1886 г., а через 20 лет Ж. Урбен получил диспрозий в относительно чистом виде. Однако более или менее точно определить основные физико-химические константы этого элемента удалось лишь после того, как А.Н. Даапс и Ф. Спендинг разработали двухстадийный способ получения элементарного диспрозия (Станцо В.В., 1977).

Диспрозий – серебристый реакционно-способный, твердый металл семейства редкоземельных элементов; окисляется кислородом, бурно реагирует с водой, растворяется в кислотах. При низкой температуре ему свойствен ферромагнетизм. Применяется в сплавах для изготовления магнитов (Эмсли Дж., 1993).

4.4.11.2. Распространение и биогеохимия диспрозия

Кларк диспрозия земной коры равен $6 \cdot 10^{-4}$ %. В таблице 59 приведены количественные данные по содержанию диспрозия в породах земной коры и других природных объектах (Балашов Ю.А., 1976).

В водах Атлантического океана в зависимости от глубины концентрация этого элемента колеблется от $8 \cdot 10^{-11}$ % до $9,6 \cdot 10^{-11}$ %. Диспрозий присутствует как в магматических, так и в осадочных горных породах. Из магматических горных пород наиболее бедны диспрозием ультраосновные, из осадочных – известковые отложения (табл. 60; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 59. Содержание диспрозия в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты (бронзито- и гиперстеновые)	0,34	Голеиты островных дуг	3,79
Силикатная фаза хондритов	0,42	Голеиты континентальные	4,5
Лерцолиты всех районов	1,0	Щелочные базальты	4,55
Лерцолиты срединно-океанических хребтов	0,55	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	4,62
Лерцолиты континентов и островов	1,13	Кимберлиты	4,1
Гарцбургиты срединно-океанических хребтов	0,09	Андезиты островных дуг	3,1
Гарцбургиты океанических островов	0,9	Дациты островных дуг	4,8
Эклогиты	2,9	Граниты докембрия	4,0
Голеиты океанические	5,22	Глины платформ	5,2
Голеиты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	5,69	Пески платформ	1,9
Голеиты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	0,97	Карбонаты платформ	1,1
Железистые роговики и кварциты	1,06	Глины геосинклинали	4,3
Среднее для 18 докембрийских формаций	2,2	Пески геосинклинали	2,6
Сланцы докембрия	3,5	Карбонаты геосинклинали	1,1
Карбонаты докембрия	0,38	Осадочные породы платформ	2,7
Морская вода периферии океана*	12,5	Граувакки и метапесчаники докембрия	3,0
Морская вода открытого океана*	9,5		

*Данные по морской воде в $n \cdot 10^{-7}$ г/т

Таблица 60. Содержание диспрозия в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,05–0,95	Глины	4,6–5,4
Основные	0,9–6,9	Сланцы	4,0–5,8
Средние	6–13	Песчаники	2,6–7,2
Кислые	5–8	Известняки	0,8–2,1

Кларк диспрозия почвы, по данным Н.Д. Bowen (1979), равен 5,0 мг/кг, по другим расчетам – 3,8 мг/кг.

Растения содержат диспрозия в среднем в количестве от 50 до 600 мг/кг сухой массы. Причем этот элемент обнаружен как в надземных, так и подземных органах растений. Однако содержание диспрозия в корнях в большинстве случаев преобладает над его количеством в стеблях, листьях и генеративных органах (Bowen Н.Д., 1979).

Диспрозий обнаружен не только в растениях, но и в малых количествах накапливается в животных организмах. Содержание ^{166}Du в скелете крыс составляет 59,9 %, в печени и выделениях с калом – 9,0 % всосавшегося количества. Коэффициент резорбции из желудочно-кишечного тракта человека составляет $3 \cdot 10^{-4}$ (Василенко И.Я., 1990).

4.4.12. Европий

Последний редкоземельный элемент цериевой подгруппы – европий – так же, как и его соседи по таблице Д.И. Менделеева, входит в число наиболее сильных поглотителей тепловых нейтронов. На этом базируется его применение в атомной технике и технике защиты от излучений. В качестве материала противонейтронной защиты элемент № 63 интересен тем, что его природные изотопы ^{151}Eu и ^{153}Eu , поглощая нейтроны, превращаются в изотопы, у которых почти так же велико сечение захвата тепловых нейтронов. Радиоактивный европий, полученный в атомных реакторах, использовали при лечении некоторых форм рака. Важное значение приобрел европий как активатор люминофоров.

В.В. Станцо, 1977

4.4.12.1. Химия и история открытия европия

Европий – химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 63 и атомной массой 151,96; редкоземельный металл, относится к лантаноидам. Природный европий состоит из смеси двух стабильных изотопов: ^{151}Eu и ^{153}Eu , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 47,77 и 52,23 %. Известны радиоактивные искусственные изотопы с массовыми числами 141-150, 152, 154-160. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{145}Eu , ^{146}Eu , ^{147}Eu , ^{148}Eu , ^{149}Eu , ^{150}Eu , ^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{156}Eu , ^{157}Eu и ^{158}Eu , имеющих период полураспада соответственно 5,94 сут., 4,61 сут., 24 сут., 54,5 сут., 93,1 сут., 34,2 г., 13,33 г., 8,8 г., 4,96 г., 15,19 сут., 15,15 ч и 45,9 мин (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома европия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 204,2, ковалентный – 185, ионный: Eu^{2+} – 112, Eu^{3+} – 98 пм; электроотрицательность: по Оллреду 1,01; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 8,11, по Фрезе-Фишеру 11,17 (Эмсли Дж., 1993).

Откуда происходит название элемента № 63, понять нетрудно. Назван он в честь Европы. Что же до истории открытия, то открывали его трудно и долго. В 1886 г. французский химик Е.А. Демарсэ выделил из самариевой земли новый элемент, который был, по-видимому, не чистым европием. Но его опыт воспроизвести не удалось. В том же году англичанин В. Крукс обнаружил новую линию в спектре самарскита. С подобным же сообщением выступил через шесть лет П.Э. Лекок де Буабодран. Но все данные о новом элементе были в какой-то мере шаткими. Е.А. Демарсэ проявил характер. Он потратил на выделение нового элемента из самариевой земли несколько лет и, приготовив, наконец (это было уже в 1896 г.), чистый препарат, ясно увидел спектральную линию нового элемента. Первоначально он обозначил новый элемент греческой заглавной буквой «сигма» – Σ . В 1901 г. после серии контрольных экспериментов этот элемент получил свое нынешнее название. Металлический европий впервые был получен лишь в 1937 г. (Станцо В.В., 1977).

Элемент № 63 не во всем подобен другим редкоземельным элементам. Европий – самый легкий из лантаноидов, его плотность всего 5,245 г/см³. У

европия же наибольшие из всех лантаноидов атомный радиус и атомный объем. С этими «аномалиями» свойств элемента № 63 некоторые исследователи связывают и тот факт, что из всех редкоземельных элементов европий наименее устойчив к корродирующему действию влажного воздуха и воды. Реагируя с водой, европий образует растворимое соединение $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оно желтого цвета, но при хранении постепенно белеет. По-видимому, здесь происходит дальнейшее окисление кислородом воздуха до Eu_2O_3 .

В соединениях европий бывает двух- и трехвалентным. Большинство его соединений – белого цвета обычно с кремовым, розоватым или светло-оранжевым оттенком. Соединения европия с хлором и бромом светочувствительны. Как известно, трехвалентные ионы многих лантаноидов могут быть использованы, подобно иону Cr^{3+} в рубине, для возбуждения лазерного излучения. Но из всех их только ион Eu^{3+} дает излучение в воспринимаемой человеческим глазом части спектра. Луч европиевого лазера – оранжевый.

4.4.12.2. Биогеохимия европия

Кларк европия земной коры равен $2,1 \cdot 10^{-4} \%$. В поверхностных слоях Атлантического и Тихого океанов этого элемента содержится $(0,9-1,0) \cdot 10^{-11} \%$, в глубинных слоях – $(1,5-2,7) \cdot 10^{-11} \%$. Европий находится в речной и морской воде в разной форме: 1) входит в состав твердой терригенной составляющей взвеси; 2) сорбирован на поверхности взвеси, образует коллоидные соединения с высокомолекулярными органическими соединениями и другими и 3) находится в растворенной ионной и комплексной формах (Эмсли Дж., 1993).

Европий присутствует как в магматических, так и осадочных горных породах. Среди изверженных горных пород меньше всего европия содержат ультраосновные, а среди осадочных отложений – известняки (табл. 61; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 61. Содержание европия в главных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,01–0,9	Глины	1,0–1,8
Основные	0,8–3,5	Сланцы	1,0–1,4
Средние	1,3–2,8	Песчаники	0,7–2,0
Кислые	1,0–2,0	Известняки	0,2–0,4

Ю.А. Большаков (1976) собрал уникальные данные по содержанию европия в породах земной коры и других природных объектах (табл. 62).

Согласно А.М. Уге и J.R. Вэсон (1978), кларк европия в почвах 1,9 мг/кг, а по данным Н.Д. Вовен (1979) он равен 1,0 мг/кг, т. е. почти в два раза меньше. Почвы мира различаются по содержанию этого элемента. В подзолистых почвах оно колеблется от 1,20 до 1,50 и в среднем составляет 1,34 мг/кг; черноземах – 1,12 и 1,22, а среднее – 1,17; лесных почвах – 0,37–2,05, среднее – 1,1 мг/кг.

Таблица 62. Среднее содержание европия в породах земной коры и других природных объектах, в г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты (бронзитовые и гиперстеновые)	0,081	«Средние» породы с SiO ₂ <60 %	2,5
Силикатная фаза хондритов	0,101	Гранитоиды с 60-70 % SiO ₂	2,0
Лерцолиты всех районов	0,20	Граниты с SiO ₂ >70 %	1,1
Лерцолиты срединно-океанических хребтов	0,115	Граниты докембрия	1,25
Лерцолиты континентов и островов	0,37	Глины платформ	1,24
Гарцбургиты срединно-океанических хребтов	0,024	Пески платформ	0,6
Гарцбургиты океанических островов	0,144	Карбонаты платформ	0,3
Эклогиты	0,73	Глины геосинклинали	1,1
Толейты океанические	1,26	Пески геосинклинали	0,8
Толейты океанические с Al ₂ O ₃ <16%	1,34	Карбонаты геосинклинали	0,3
Толейты океанические с Al ₂ O ₃ >16%	1,03	Осадочные породы платформ	0,8
Толейты островных дуг	0,845	Граувакки и метапесчаники докембрия	1,05
Толейты континентальные	1,3	Сланцы докембрия	1,57
Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	1,36	Карбонаты докембрия	0,07
Щелочные базальты	2	Железистые роговики и кварциты	0,39
Кимберлиты	2,6	Среднее для 18 докембрийских формаций	0,88
Базальты континентальные	1,87	Риолиты	1,39
Андезиты островных дуг	1,05	Морская вода периферии океана*	3,2
Дациты островных дуг	1,07	Морская вода открытого океана*	1,26

*Данные по морской воде в $n \cdot 10^{-7}$ г/т

Практически все почвы Российской Федерации обеднены европием. Дерново-подзолистые, сероземы, коричневые, луговые и аллювиальные почвы содержат его в количестве 0,4 мг/кг. Еще меньше концентрация европия в почвах горной тундры и выщелоченных серых лесных – 0,15-0,18 мг/кг. Несколько повышенными запасами этого элемента выделяются черноземные почвы, у которых среднее содержание европия составляет 0,7 мг/кг. Для европия характерна тенденция к накоплению в гумусовом и более тяжелых по гранулометрическому составу горизонтах, что позволяет предположить его участие в процессе сорбции и гумусонакопления (Самонова О.А., 1992).

Европий обнаружен в тканях и органах растений. Содержание этого элемента в растениях колеблется от 0,04 до 170 мкг/кг сухой массы. Максимальные количества европия обнаружены во мхах и лишайниках, минимальные – в овощных растениях (Bowen H.J., 1979).

Незначительные количества европия всегда присутствуют в теле животных и человека. Несмотря на относительно высокое содержание этого элемента в земной коре, в растениях его количество невелико. Это предопределяет низкое содержание европия и в животных тканях. Растения являются барьером для перехода этого элемента из почвы в организм животных (Москалев Ю.И., 1985).

Всасывание европия в организме животного зависит от пути поступления. При введении ^{152}Eu в желудочно-кишечный тракт в дозе $6 \cdot 10^4$ Бк на крысу коэффициент резорбции составил 0,04-0,07 %; из подкожной клетчатки за 64 сут. всасывается 50 %. Всасывание ^{152}Eu из подкожной клетчатки и мышечной ткани у крыс при введении $3,7 \cdot 10^4$ Бк/г составляет 15 %. При интратрахеальном введении $4,9 \cdot 10^4$ Бк на крысу коэффициент резорбции составляет 50 %. Основные органы депонирования ^{152}Eu при любом поступлении в организм: скелет, печень и почки. Максимальное содержание этого радионуклида в этих органах составляет соответственно 39,5; 35,7 и 6,1 %. При внутривенном введении европий быстро покидает кровеносное русло. Через сутки содержание его в крови составляет всего 0,04 % введенного. Выведение европия из организма происходит преимущественно с калом. Через 128 сут. с калом выделяется до 32 % изотопа, с мочой – 3,9 %. При введении в организм животных ^{152}Eu в дозах $(29,6-59,2) \cdot 10^4$ Бк развивается острая лучевая болезнь, при которой резко выражены лейкопения и анемия. У животных через 5-7 сут. наблюдается геморрагический синдром, задерживается рост, снижается масса тела. Хроническая форма поражения возникает при введении ^{152}Eu в дозах $(0,37-14,8) \cdot 10^4$ Бк/г. У животных отмечены внутриорганные кровоизлияния, сосудистый нефросклероз, воспалительные процессы (Василенко И.Я., 1990).

4.4.13. Золото

Золото – это один из немногих элементов, который встречается в природе в виде самородков. Обычно оно в минимальных концентрациях рассеяно в твердой породе. В таблице распространенности химических элементов в земной коре золото занимает 77-е место, что является одной из причин его высокой стоимости.

К. Гофман, 1984

4.4.13.1. Химия и история открытия золота

Золото – химический элемент I группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 79 и атомной массой 196,9665; тяжелый металл желтого цвета. Природное золото состоит из одного устойчивого изотопа с массовым числом 197. Известно 26 искусственных радиоактивных изотопов золота с массовыми числами 177-196, 198-203. Из них наибольший практический интерес представляют изотопы: ^{193}Au , ^{194}Au , ^{195}Au , $^{198\text{m}}\text{Au}$, ^{198}Au , ^{199}Au , $^{200\text{m}}\text{Au}$, ^{200}Au и ^{201}Au , имеющие период полураспада соответственно 17,65 ч, 39,5 ч, 183 сут., 2,3 сут., 2,696 сут., 3,139 сут., 18,7 ч, 48,4 мин и 26,4 мин.

Электронная структура атома золота: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^1$; атомный радиус 144,2, ковалентный – 134, ионный: Au^+ – 137, Au^{3+} – 91 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,54, по Оллреду 1,42; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,20, по Клементи 10,94, по Фрезе-Фишеру 15,94 (Журавлев В.Ф., 1990).

Золото – один из древних металлов, известных человеку. Золотые предметы обнаружены в раскопках вместе с каменными орудиями, относящимися к неолитическому периоду (5-4 тыс. до н. э.). Благодаря хорошей сохранности при любых условиях, хорошей делимости на части и высокой стоимости, золото с давних пор стало выполнять функцию денег. В качестве материала для украшений золото также употреблялось с незапамятных времен. В Египте при раскопках пирамид всех династий фараонов археологи находили огромное количество золотых украшений, и не только украшений, но и предметов домашнего обихода. За 1000 лет до н. э. золото использовали в Китае, Индии, государствах Месопотамии. В Греции золотое обращение было уже в VIII-VII вв. до н. э., в Армении золотые деньги появились в I в. до н. э. Таким образом, народы древних государств в Европе и Азии были знакомы с золотом. Древнейшие золотые копи находились в Индии и Нубии (Северо-Восточная Африка).

Золото часто упоминается в Библии. Так, в сюжете о золотом тельце – изображении языческого божества, сделанного из чистого золота, говорится: «И сказал им Аарон: выньте золотые серьги, которые в ушах ваших жен, ваших сыновей и ваших дочерей, и принесите мне... Он взял их из рук их, и сделал из них литого тельца, и обделал его резцом. И сказали они: вот бог твой, Израиль» (Исход, 32; 2-4). Или еще: «Царь сделал двух золотых тельцов, и сказал народу: вот бог твой, Израиль» (3-я Книга Царств, 12; 28). Не менее интересен другой библейский эпизод с пророчеством Даниила, в котором упоминается огромный страшный истукан, у которого «...голова была из чистого золота, грудь его и руки – из серебра, чрево его и бедра – медные, ноги его частью железные, частью – глиняные» (Книга пророка Даниила, 2; 32-33). Другой сюжет: «И сделал царь Соломон 200 больших щитов из ковального золота, и 300 щитов меньших из ковального золота. И сделал царь большой престол из слоновой кости и обложил его чистым золотом. И шесть ступеней к престолу и золотое подножие, и двух львов, стоящих возле подлокотников. И все сосуды для питья были из золота отборного...» (2-я Книга Паралипоменон, 9; 15-19). Упоминания о золоте есть и во многих других библейских текстах.

Древние греческие легенды и египетские папирусы повествуют о войне за золото в Средиземном море. В произведениях Геродота, Страбона, Плиния Старшего приводятся легенды о золоте. Золото считалось символом богатства и долгой счастливой жизни. Никакой другой металл во всемирной истории не обладал столь магической притягательной силой! Мерцающий блеск золота возбуждал людскую алчность, манил вдаль бесчисленных искателей приключений и нередко являлся поводом кровавых захватнических войн. *Auri sacra fames!* (Проклятая жажда золота!). Такими словами бичевали ненасытную алчность человечества к золоту еще древнеримские стихотворцы.

Когда первые испанские завоеватели отправились в Южную и Центральную Америку, они удивились тому количеству золота, которое увидели в стране инков. Золото было у инков священным металлом бога Солнца, поэтому несметные богатства были накоплены в храмах. Испанцы захватили в плен Великого Инку – Атауальпу. Они пообещали ему свободу за фантастический выкуп – почти 50 м³ золота. Но Франциско Писарро считал, что опасно освободить Великого Инку, и, не дождавшись до конца обещанного выкупа, испанцы казнили его. В то время, когда инки узнали о гибели своего вождя, в пути находился караван из 1100 лам, груженных золотом. Инки попытались спрятать это золото в горах Азангар, что означает самое отдаленное место, но это им не удалось. Испанцы захватили и разграбили Куско – один из богатейших городов Перу. Ценнейшие произведения ювелирного искусства переплавляли в слитки и отправляли в Испанию.

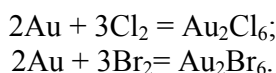
Мрачным периодом в истории погони за золотом является алхимический период, длившийся с IV по XVI в. Алхимики пытались найти философский камень, с помощью которого можно было превращать в золото неблагородные металлы.

В «Отчетах Парижской Академии наук» за 1853 г. имеется краткое упоминание о том, что 17 октября Теодор Тиффро сделал доклад о своем открытии – о получении золота искусственным путем, а с ним как вещественное доказательство, – несколько проб золота, полученного в Мексике. 9 декабря 1854 г. в разделе «Открытия» лейпцигской «Иллюстрируйтейтинг» появилось сообщение, что француз по имени Теодор Тиффро, выпускник и преподаватель Высшей промышленной школы в Нанте, только что выпустил книгу: «Я нашел способ получения искусственного золота; я сделал золото». Все поиски философского камня, как и «открытие» выше упомянутого автора книги оказались, как и следовало ожидать, тщетными. Сегодня атомная физика дает ответ на вопрос, возможны ли вообще с научной точки зрения те «превращения» других металлов в золото, которые раньше практиковали алхимики. Мы знаем, что превращение атомов в золото осуществляется только в случае трансмутации соседних элементов – ртути и платины – в устойчивое золото. Все другие «процессы» получения золота – превращением железа, олова, свинца, даже серебра – заранее обречены на неудачу. Если при таких алхимических манипуляциях действительно «найден» золото, то оно либо уже было, либо обогащено повторными переплавками. Чаще же всего его ловко примешивали с целью обмана. Нередко использовались и другие трюки для изготовления сплавов и металлических покрытий, поразительно похожих на золото.

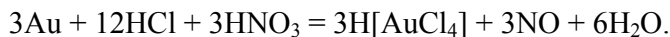
Название «золото» имеет индоиранское происхождение. Алхимики называли золото «царем металлов» и обозначали его символом Солнца. В Египте иероглиф, означающий золото, имел изображение платка, мешка или лотка, что отображало способ извлечения золота из наносных залежей. Латинское название золото – аурим – происходит от слова Аврора – утренняя заря (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

В соединениях золото имеет валентность 1 и 3. Известны комплексные соединения, в которых золото двухвалентно. С неметаллами, кроме гало-

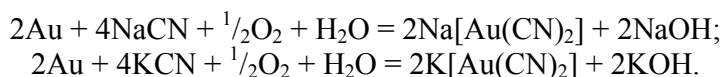
генов, этот элемент не взаимодействует. С галогенами золото образует галогениды, например:



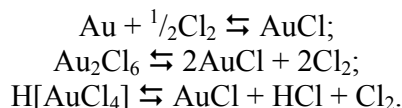
В смеси соляной и азотной кислот золото растворяется, образуя золотохлористоводородную кислоту $\text{H}[\text{AuCl}_4]$:



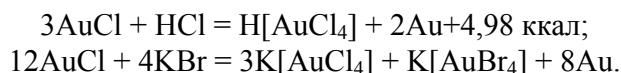
В растворах цианида натрия NaCN (или калия KCN) при одновременном доступе кислорода золото превращается в цианоаурат натрия или калия:



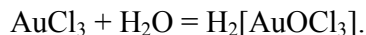
Реакция цианирования золота открыта в 1843 г. П.Р. Багратионом. Для золота характерна легкая восстановимость его из соединений до металла и способность к комплексообразованию. Хлорид золота AuCl получают действием газообразного хлора на нагретое до $254\text{--}282^\circ\text{C}$ металлическое золото, термическим разложением Au_2Cl_6 (175°C) или нагреванием $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ до $160\text{--}200^\circ\text{C}$ в вакууме:



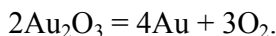
Хлорид золота взаимодействует с разбавленной HCl и KBr :



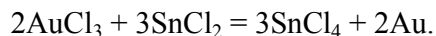
При действии хлора на порошок или тонкие листы золота получается хлорид трехвалентного золота AuCl_3 . Красные иглы AuCl_3 дают с водой коричнево-красный раствор комплексной кислоты:



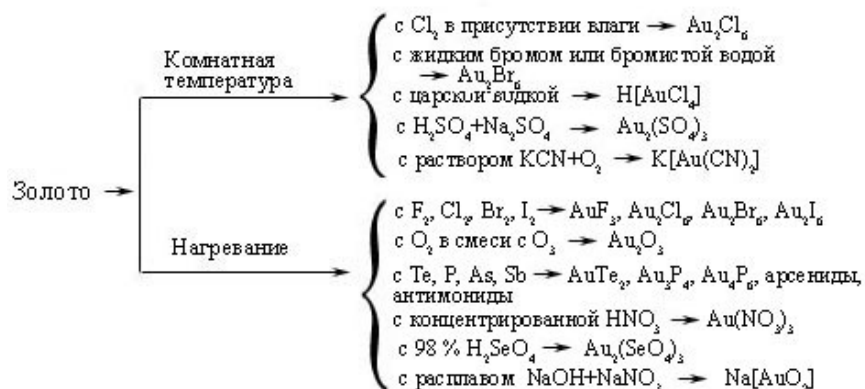
При осаждении раствора AuCl_3 едкой щелочью выпадает амфотерная желто-коричневая гидроокись золота $\text{Au}(\text{OH})_3$ с преобладанием кислотных свойств; поэтому ее называют золотой кислотой, а ее соли ауратами. При нагревании гидроокись золота превращается в окись золота Au_2O_3 , которая при температуре выше 220°C разлагается:



При восстановлении солей золота хлоридом олова образуется весьма стойкий пурпуровый коллоидный раствор золота, т. н. кассиев пурпур:



Р. Рипан и И. Четяну (1972) реакционную способность золота проиллюстрировали следующей схемой:



4.4.13.2. Биогеохимия золота

Золото обнаружено в глубинных и осадочных горных породах, в воде, растениях и других живых организмах. Кларк золота земной коры очень мал – $4,3 \cdot 10^{-7} \%$. В 1 т горных пород содержится около 5 мг, в 1 м³ морской воды – 0,004 мг этого благородного металла. Конечно, миллиграммы и их доли – ничтожные цифры. Но представим себе, сколько тонн горных пород в земной коре, сколько кубометров воды в Мировом океане, и мы поразимся, какое огромное количество золота на поверхности планеты. По этому поводу В.И. Вернадский (1983) писал: «Впечатление о ничтожности рассеяния в реальности исчезает; оно заменяется обратным: впечатлением грандиозности».

В природе золото встречается большей частью в самородном состоянии и лишь редко образует минералы с селеном, теллуром, висмутом и сурьмой. К наиболее важным минералам золота относятся: калаверит AuTe_2 , креннерит $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$, сильванит $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_4$, петцит $(\text{Au}, \text{Ag})_2\text{Te}$, нагиагит $\text{Au}_2\text{Pb}_{10}\text{Te}_6\text{Sb}_2\text{S}_{15}$, гессит $(\text{Au})\text{Ag}_2\text{Te}$ (Добровольский В.В., 1980).

Золото проявляет и сидерофильные, и халькофильные свойства. Его больше содержат дуниты, перидотиты, пироксениты и другие ультраосновные горные породы (табл. 63; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 63. Содержание золота в магматических и осадочных горных породах, мкг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	5	Глины	3–4
Основные	0,5–3	Сланцы	2,0–4,5
Средние	3,2	Песчаники	3–7
Кислые	1,2–1,8	Известняки	2–6

В магме и магматических породах золото рассеяно, но из горячих вод в земной коре образуются гидротермальные месторождения этого элемента, имеющие важное промышленное значение. В кислородных водах золото

мигрирует энергично ($K_x = n \cdot 10$, как у кальция, цинка и натрия), для него характерны различные растворимые комплексы (в том числе с органическими соединениями). В морской и речной воде содержится около $4 \cdot 10^{-9}$ г/л этого элемента. На участках золоторудных месторождений подземные воды содержат уже до $n \cdot 10^{-6}$ г/л золота (Перельман А.И., 1989).

В почве в среднем содержание золота составляет 1-2 мкг/кг (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Н.А. Росляков (1981) приводит диапазон фоновых содержаний золота в почве от 0,8 до 8 мкг/кг, с наибольшими значениями для черноземов и каштановых почв. В почвенных профилях оно может присутствовать в составе тонких частиц почвы или в галльке. Золото может мигрировать в почвах в виде легкоподвижных комплексных ионов: $AuCl_2^-$, $AuBr_2^-$, AuI_2^- , $Au(CN)_2^-$, $Au(CNS)_4^-$, $Au(S_2O_3)_2^{3-}$, в форме органометаллических соединений, или хелатов.

В 1974-1975 гг. советское исследовательское судно «Ломоносов» совершило плавание по экваториальной Атлантике с тем, чтобы определить содержание золота в воде океана и проверить целесообразность с экономической точки зрения получения его из морской воды. Советские ученые получили большой разброс данных о содержании золота – от 0,004 до 3,4 мг/м³, в среднем – 0,2 мг/м³. При этом они установили, что в тропических водах содержание золота значительно выше среднего (Гофман К., 1984).

Растения могут поглощать золото, находящееся в растворимых формах, и когда оно попадает в сосудистую систему корней растений, то легко переносится в надземные части. Однако в восстановительной среде золото осаждается на поверхности клеток и тем самым ингибирует проницаемость мембран (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). На присутствие золота в тканях растений, принадлежащих к самым различным ботаническим семействам, первым в 1942 г. указал J. Babicka. А.П. Виноградов (1957) обнаружил золото в зерне кукурузы и других растений, произрастающих на Северном Кавказе, в Сванетии и других местах, где известны находки россыпей золота. Золото обнаруживалось им в золе растений в виде маленьких золотинок, меньше 0,1 мм диаметром, которые имели под микроскопом явно дендритное строение.

По данным Н.Т. Shacklette, J.A. Erdman и Т.Ф. Harms (1978), содержание золота в растениях колеблется от 0,0005 до 125 мг/кг золы. Все аномально высокие концентрации этого элемента характерны для растений из рудных районов. Концентрация золота во фруктах и овощах составляет 0,01-0,4 мкг/кг влажной массы. Для других сосудистых растений приводятся значения 1-40 мкг/кг сухой массы. В ячмене и льне золото обнаружено только в корнях в количестве 14-22 мкг/кг сухой массы. Некоторые растения являются концентраторами золота. Так, цианогенные растения и некоторые широколиственные деревья способны накапливать золото свыше 10 мг/кг сухой массы. В растениях, произрастающих на Аляске, золота содержалось 0,1-0,5 мг/кг золы, а в районах Британской Колумбии – 0,7-6,5 мг/кг (Озолия Г.Я., Кюньке Л.М., 1978).

По мнению А.И. Перельмана (1989), хорошим индикатором золота является хвощ. Зола хвощей на месторождениях этого элемента содержит до $6,5 \cdot 10^{-2}$ % золота. Повышено его содержание также в кукурузе и конском щавеле.

В тех концентрациях, в которых золото обнаруживается в растительных тканях, оно не оказывает никакого отрицательного действия. Однако такой эффект нельзя исключить у растений, произрастающих на месторождениях золота. Его токсичное действие ведет к омертвлению и увяданию вследствие потери тургора листьев.

Золото относится к микроэлементам, биологическая роль которых малоизвестна. Au^+ и Au^{3+} взаимодействуют с SH-группами важнейших ферментов. Соли золота, его коллоидные растворы и органические соединения бактерицидны. Они являются также ингибиторами ряда ферментов: уреазы, пероксидазы молока, амилазы, сахарозо- α -глюкогидролазы (Williams D., 1975).

В организме среднего условного человека золота содержится $1 \cdot 10^{-7} \%$ (Коломийцев М.Г., Габович Р.Д., 1970). По данным Дж. Эмсли (1993), костная ткань содержит $0,016 \cdot 10^{-4} \%$, кровь – $(0,1-4,2) \cdot 10^{-4}$ мг/л золота.

Острое отравление человека радиоактивным изотопом золота характеризуется тошнотой, рвотой, повышением температуры, болью в пояснице, бессонницей, множественными парезами. При попадании его в брюшную полость возможно развитие диареи, симптомов раздражения брюшины.

1.4.14. Индий

Индий является лучшим металлом для изготовления зеркал. Присадка индия к сплавам меди и серебра придает им прочность. Употребляется в зубопротезировании в форме добавок в материалы пломб...

А.Е. Ферсман, 1959

1.4.14.1. Химия и история открытия индия

Индий – химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 49 и атомной массой 114,82; мягкий, серебристо-белый металл. Природный индий состоит из двух изотопов: ^{113}In и ^{115}In , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 4,23 и 95,77 %. Изотоп ^{115}In радиоактивен с периодом полураспада $5,1 \cdot 10^{15}$ лет. Известны радиоактивные изотопы индия с массовыми числами 106-112, 114, 116-124. Наибольшее практическое значение имеют изотопы: ^{109}In , ^{110}In , ^{111}In , ^{112}In , $^{113\text{m}}\text{In}$, $^{114\text{m}}\text{In}$, $^{116\text{m}}\text{In}$, $^{117\text{m}}\text{In}$ и ^{119}In , имеющие период полураспада соответственно 4,2 ч, 69,1 мин, 2,83 сут., 14,4 мин, 1,658 ч, 49,51 сут., 54,15 мин, 116,5 мин и 18,0 мин (Калистратова В.С., 1990).

Электронная структура атома индия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^1$; атомный радиус 162,6, ковалентный – 150, ионный: In^{3+} – 92, In^+ – 132 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,78, по Оллреду 1,49; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 5,00, по Клементи 8,47, по Фрезе-Фишеру 9,66 (Эмсли Дж., 1993).

В истории элементов бывало много случаев, когда открытие нового химического элемента самым непосредственным образом влияло на обнаружение другого. Таллий оказался своего рода катализатором, существенно ускорившим процесс открытия индия – последнего из классической четверки элементов, опознанных с помощью спектрального анализа. В 1863 г. профес-

сор физики в Горной академии Ф. Рейх, заинтересовавшийся физико-химическими свойствами открытого за два года до этого таллия, решил приготовить достаточное для исследований количество металла. Для этих целей Ф. Рейх подверг спектроскопическому анализу цинковую обманку из окрестностей немецкого города Фрейберга. В ходе долгих химических операций ему так и не удалось выделить искомый элемент, однако он получил в итоге соломенно-желтый осадок неизвестного состава. Сохранился рассказ о том, что в его лабораторию зашел как-то раз К. Винклер, и Ф. Рейх сказал ему, показав пробирку с осадком, что это сульфид нового элемента.

Ф. Рейх страдал дальтонизмом и поэтому вынужден был для спектральных исследований привлечь своего ассистента И. Рихтера. Последний достиг успеха буквально с первой попытки: в спектре исследуемого образца он увидел исключительно яркую синюю линию, ее нельзя было спутать ни с какими другими, она не совпадала с голубой линией цезия. Словом, всякая конкуренция исключалась. И. Рихтер рассказал о своих наблюдениях Ф. Рейху, и ученые пришли к выводу, что в цинковых рудах Химмельсфюрста содержится новый химический элемент. Решено было назвать его индием по названию ярко-синей краски индиго, в которую была окрашена характерная спектральная линия элемента. Вскоре после того как благодаря спектроскопическому методу они доказали присутствие индия в природе, Ф. Рейх и И. Рихтер выделили небольшое количество элемента в материальной форме. Образцы чистого индия ученые представили в Парижскую Академию наук в 1867 г. Здесь любопытна деталь, очень хорошо характеризующая Ф. Рейха. Первые публикации об открытии индия были подписаны фамилиями обоих ученых. Ф. Рейх впоследствии считал это несправедливым и выдвигал И. Рихтера как единственного автора, полагая, что честь открытия индия принадлежит исключительно ему (Молдавер Т.И., Левин И.С., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

В соответствии с электронной конфигурацией атома, индий в соединениях проявляет валентности 1, 2 и 3. На воздухе в твердом компактном состоянии индий стоек, но окисляется при высоких температурах, а выше 800°C горит фиолетово-синим пламенем, давая окись In_2O_3 – желтые кристаллы, хорошо растворимые в кислотах. При нагревании индий легко соединяется с галогенами, образуя растворимые галогениды InCl_3 , InBr_3 , InI_3 . Нагреванием индий в токе HCl получают хлорид InCl_2 , а при пропускании паров InCl_2 над нагретым индием образуется InCl . С серой индий образует сульфиды In_2S_3 , InS ; они дают соединения $\text{InS}\cdot\text{In}_2\text{S}_3$ и $3\text{InS}\cdot\text{In}_2\text{S}_3$. В воде в присутствии окислителей индий медленно корродирует с поверхности:



В кислотах индий растворим, его нормальный электродный потенциал равен $-0,34$ В, в щелочах практически не растворяется. Соли индия легко гидролизуются; продукт гидролиза – основные соли или гидроокись $\text{In}(\text{OH})_3$. Последняя хорошо растворима в кислотах и плохо – в растворах щелочей с образованием солей – индатов:



Соединения индия низших степеней окисления довольно неустойчивы; галогениды InHal и черный окисел In_2O – очень сильные восстановители (Гурович Н.А., 1972).

4.4.14.2. Биогеохимия индия

Геохимически индий близок к цинку, характерна также его связь с оловом. Это типичный редкий и рассеянный элемент с кларком $1,4 \cdot 10^{-5} \%$. Концентрация индия связана с гидротермальными системами, где известно три крайне редких его минерала. Индий накапливается в сульфидах цинка, кадмия, свинца, а также в касситерите. Собственных месторождений индий не образует, его извлекают из цинковых концентратов; в сфалерите содержание индия достигает 0,1 и даже 1 %. Обогащение этим элементом характерно для сульфидных месторождений Тихоокеанского рудного пояса. В биосфере индий рассеивается. Технофильность его значительна – $1,6 \cdot 10^6$ (Перельман А.И., 1989).

Индий в крайне незначительных количествах обнаружен во всех горных породах (табл. 64; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Концентрация индия в магматических породах выше, чем в осадочных отложениях, более чем в 10 раз. Среднее содержание в породах в целом – 0,1 мг/кг. При выветривании индий окисляется до In^{3+} и ведет себя так же, как Fe^{3+} , Mn^{4+} и отчасти Al^{3+} . Как правило, он осаждается в тех же условиях, где образуются водные оксиды железа. В кислых растворах индий может образовывать различные ионные формы, в т. ч. InCl^{2+} и $\text{In}(\text{OH})^{2+}$, которые осаждаются при pH 5-9. При pH выше 9,5 образуется анион $\text{In}(\text{OH})_4^-$.

Таблица 64. Содержание индия в главных типах горных пород, мкг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	10-60	Глины	70
Основные	20-220	Сланцы	50
Средние	40-130	Песчаники	n·10
Кислые	30-200	Известняки	n·10

Содержание индия в почвах колеблется от 0,01 до 5 мг/кг и в среднем составляет 0,2 мг/кг. В различных почвах США содержание этого элемента в большинстве случаев находится в пределах 0,2-0,5 мг/кг. Как показали агрохимические анализы А. Chattopadhyay и R.E. Jarvis (1974), в почвах индий преимущественно связан с органическим веществом. По их данным, в верхнем гумусовом слое почв содержание индия нередко доходит до 2-3 мг/кг. А J.C. Smith, B.L. Carson и F. Hoffmeister (1978) обнаружили в поверхностном слое почвы около свинцово-цинковых производств до 4,2 мг/кг индия. По их мнению, в данном случае имеет место загрязнение почвы этим элементом.

Растения легко поглощают индий через корни, хотя в большинстве из них он не накапливается в заметных количествах. Как следует из обзора

А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), содержание индия в растениях с незагрязненных участков колеблется в пределах 30-710 и в среднем составляет 210 мкг/кг влажной массы. В то же время содержание этого элемента в растениях, произрастающих вблизи свинцово-цинковых производств, может достигать 8-2100 мкг/кг влажной массы. По данным А.К. Furr, G.S. Stoewsand, С.А. Vache и др. (1976), в сахарной свекле, выросшей на почве, орошаемой сточными водами, индия содержалось 80-300 мкг/кг сухой массы. По приводимым результатам исследований, в листьях фруктовых деревьев и помидорах содержание индия редко превышало 0,64-1,8 мкг/кг сухой массы.

Как показали J.C. Smith, B.L. Carson и F. Hoffmeister (1978), высокие концентрации индия – 1-2 мг/кг в питательной среде оказывают токсическое воздействие на развитие корневой системы: уменьшаются линейные размеры и число корешков. Однако необходимо отметить, что отравление растений этим элементом наблюдается в природе очень редко.

Индий обнаружен во всех тканях и органах животных и человека. По данным В.А. Алексеенко (2000), в мышечной ткани человека локализуется $0,015 \cdot 10^{-4}$ % индия, в сердце, печени и мозге – $< 2 \cdot 10^{-4}$ %. Абсолютное содержание индия в коже, мышцах и скелете выше, чем в других органах. Биологический период полувыведения индия из всего тела, почек, селезенки, печени, кожи, костей и щитовидной железы оцениваются равными соответственно 48, 60, 48, 58, 67, 57 и 8,4 сут. Данные, полученные на крысах, указывают на то, что костная ткань и печень являются основными депо этого элемента (Москалев Ю.И., 1985).

4.4.15. Иридий

Из чистого иридия изготавливают тигли, которые можно нагревать до 2000-2300°C. Из сплавов иридия с платиной изготавливают контакты автоматически управляемой аппаратуры, электроды; с родием и рутением – термометрические проволоки. Сплавы иридия с осмием и вольфрамом применяются в измерительных приборах. Добавки иридия к платине повышают ее твердость.

В.А. Филов, 1989

4.4.15.1. Химия и история открытия иридия

Иридий – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 77 и атомной массой 192,22; твердый, блестящий, серебристый металл семейства платиновых. В природе иридий представлен двумя стабильными изотопами: ^{191}Ir и ^{193}Ir , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 37,3 и 62,7 %. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 168-190, 192, 194-198. Ядерно-физические свойства наиболее изучены у изотопов: ^{182}Ir , ^{184}Ir , ^{185}Ir , ^{186}Ir , ^{187}Ir , ^{188}Ir , ^{189}Ir , ^{190}Ir , ^{192}Ir , ^{194}Ir и ^{195}Ir , имеющих период полураспада 15 мин, 3,02 ч, 14 ч, 15,8 ч, 10,5 ч, 41,5 ч, 13,3 сут., 12,1 сут., 74,02 г., 19,15 ч и 2,5 ч (Москалев Ю.И., 1990).

Электронная структура атома иридия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^7 5f^0 6s^2$; атомный радиус 135,7, ковалентный – 126, ионный: Ir^{2+} – 89, Ir^{3+} – 75, Ir^{4+} – 66 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,2, по Олпреду 1,55; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,9, по Клементи 10,57, по Фрезе-Фишеру 15,33 (Эмсли Дж., 1993).

В 1803 г. англичанин С. Теннант, изучая черный осадок, оставшийся после растворения самородной платины в царской водке, выделил иридий. Название «иридий» происходит от греческого слова *iris*, что означает «радуга», поскольку растворы солей иридия многоцветны. В 1841 г. известный русский химик профессор Карл Карлович Клаус занялся исследованием так называемых платиновых остатков, т. е. нерастворимого осадка, остающегося после обработки сырой платины царской водкой. «При самом начале работы, – писал К.К. Клаус, – я был удивлен богатством моего остатка, ибо извлек из него, кроме 10 % платины, немалое количество иридия, родия, осмия, несколько палладия и смесь различных металлов особенного содержания»... К.К. Клаус сообщил горному начальству о богатстве остатков. Власти заинтересовались открытием казанского ученого, которое сулило значительные выгоды. Из платины в то время чеканили монету, и получение драгоценного металла из остатков казалось очень перспективным. Через год Петербургский монетный двор выделил К.К. Клаусу полпуда остатков. Но они оказались бедными платиной, и ученый решил провести на них исследование, «интересное для науки». «Два года, – писал К.К. Клаус, – занимался я постоянно этим трудным, продолжительным и даже вредным для здоровья исследованием», и в 1845 г. опубликовал работу «Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения». Это было первое систематическое исследование свойств аналогов платины. В нем впервые были описаны и химические свойства иридия (Гусовский А.А., 1977).

С химической точки зрения иридий – инертный металл; он очень устойчив к действию многих химических реагентов. На воздухе при комнатной температуре металлический иридий не изменяется; при нагревании до 700°C превращается в IrO_2 . При повышенной температуре порошкообразный металлический иридий взаимодействует с фтором, хлором, бромом, иодом, серой, фосфором, образуя соответствующие соединения: IrF_6 , IrCl_4 , IrCl_3 , IrCl_2 , IrCl , IrBr_3 , IrI_3 , IrS_3 , IrS_2 , Ir_3S_8 – коричневый, IrP – серо-синий, IrP_2 – серо-черный. Металлический иридий не взаимодействует с кислотами и царской водкой, но растворяется в окислительно-щелочных расплавах ($\text{KOH}+\text{KNO}_3$, $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{O}_2$) и в расплавленном $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. При сильном нагревании металлического иридия с KCl в атмосфере хлора образуется $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ (Рипан Р., Четяну И., 1972).

4.4.15.2. Биогеохимия иридия

Кларк иридия в литосфере континентов равен $2 \cdot 10^{-8}$ %, но в пограничном слое его содержание выше в десятки и сотни раз. Обогащены иридием и каменные метеориты – $4,8 \cdot 10^{-5}$ %. Это послужило Л. Альваресу основанием для гипотезы о столкновении Земли с астероидом диаметром 10 км на границе мела и палеогена. Полагают, что подобная космическая

катастрофа могла привести к сильному запылению атмосферы, резкому кратковременному похолоданию и вымиранию фауны. Было также отмечено, что с иридиевой аномалией в осадках в общем совпадает и формирование мировой рифтовой системы. Правда, в адрес гипотезы Л. Альвареса высказываются критические замечания: смена фауны происходит быстро только в геологическом смысле, в действительности она охватывает миллионы лет, аномалии иридия обнаружены в вулканических газах. Иридиевые аномалии обнаружены также на границе венда и кембрия (570 млн. лет назад), перми и триаса (248 млн. лет), в туроне (90 млн. лет), в среднем–позднем эоцене (40 млн. лет назад), в слоях торфа, образовавшихся в 1908 г. в районе так называемой тунгусской катастрофы. Бомбардировка земной поверхности метеоритами имела место на протяжении всей геологической истории, ее следами служат астроблемы – кольцевые структуры типа кратеров, которые установлены в разных регионах Земли. Образовавшиеся в астроблемах при ударе породы – импактиты нередко также обогащены иридием (Перельман А.И., 1989).

Содержание иридия в земной коре $1 \cdot 10^{-6}$ %, этот элемент найден в метеоритном железе, его присутствие установлено в фотосфере Солнца. В железомарганцевых конкрециях Мирового океана и аналогичных им по составу рудных корках иридий содержится в количестве 1-23 мг/т и в среднем – 7 мг/т (Филов В.А., 1989). В природе иридий встречается в самородном состоянии и вместе с осмием, платиной, рутением и родием в минералах невьянските и сысертските.

Иридий обнаружен в тканях низших и высших растений. По данным Н.Д. Вовен (1979), содержание этого элемента в наземных растениях находится в пределах 10-20 мкг/кг сухой массы. Иридий обнаружен во всех органах растений: корнях, побегах, листьях и плодах. При некорневой подкормке растений водными растворами этого элемента он накапливается в краевых частях листьев.

Мышечная ткань человека содержит $2 \cdot 10^{-9}$ % иридия. В экспериментах на крысах показано, что концентрация иридия в печени, почках и селезенке в любое время после внутривенного или внутрибрюшного введения приблизительно на порядок выше средней концентрации его в целостном организме (Москалев Ю.И., 1985).

Иридий медленно удаляется из крови и на длительный срок задерживается в тканях. После внутривенного введения 12,1 % введенного количества задерживается в печени, коже и мышцах в течение 33 сут. При внутривенном введении иридий выводится преимущественно с мочой. Исследован радиационный эффект, вызванный имплантацией ^{192}Ir в мозг кошки. При активности 11,47 МБк за 3 недели доза облучения на расстоянии 5 мм составляла 30,6 Гр, за 5 недель – 46,8 Гр. Ни у одного из животных неврологических нарушений не наблюдалось, а электроэнцефалограммы оставались без существенных нарушений. Гистологических изменений, характерных для облучения, не выявлено. Сывороточные белки обнаружены иммунохимически в реактивных астроцитах и микрофагах. Количество жидкости в белом веществе около участка имплантации увеличилось с 68,2 до 73,2 %, соответствуя увеличению обмена на 17 %. Изменений в

сером веществе и в противоположном полушарии не обнаружено. Несколько увеличился центральный кровоток, но безотносительно к развитию отека. Местное облучение низкими мощностями доз приводило главным образом к мембранно-зависимым изменениям, выражающимся в локальном отеке мозга (Москалев Ю.И., 1990).

4.4.16. Иттербий

Из всех лантаноидов иттербий больше всего похож на европий: малые атомный объем и атомный радиус, пониженные плотность и температура плавления – все это свойственно европию и иттербию. Зато электропроводность у иттербия почти втрое больше, чем у других лантаноидов, включая европий.

В.В. Станцо, 1977

4.4.16.1. Химия и история открытия иттербия

Иттербий – химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 70 и атомной массой 173,04; относится к лантаноидам. Природный иттербий состоит из семи стабильных изотопов: ^{168}Yb , ^{170}Yb , ^{171}Yb , ^{172}Yb , ^{173}Yb , ^{174}Yb и ^{176}Yb , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 0,13; 3,05; 14,3; 21,9; 16,12; 31,8 и 12,7 %. Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 154-167, 169, 175, 177. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{162}Yb , ^{166}Yb , ^{167}Yb , ^{169}Yb , ^{175}Yb , ^{177}Yb , ^{178}Yb , имеющих период полураспада соответственно 18,9 мин, 56,7 ч, 17,5 мин, 32,01 сут., 1,9 ч, 74 мин (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома иттербия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 194, ионный: Yb^{2+} – 113, Yb^{3+} – 86, ковалентный – 170 пм; электроотрицательность по Оллреду 1,06; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 8,59, по Фрезе-Фишеру 11,90 (Эмсли Дж., 1993).

Иттербий открыт в 1878 г. Ж. Мариньяком. Назван по минералу иттербиту, найденному около селения Иттербю (Швеция).

Иттербий – серебристо-белый металл семейства редкоземельных. Медленно окисляется на воздухе, реагирует с водой. Окись иттербия и его соли – белого цвета. Находит применение в датчиках нормального напряжения (Станцо В.В., 1977).

4.4.16.2. Биогеохимия иттербия

Кларк иттербия в земной коре равен $3,3 \cdot 10^{-4}$ %. В таблице 65 приведены данные по содержанию этого элемента в породах земной коры и других природных объектах (Балашов Ю.А., 1976).

В поверхностных слоях Атлантического и Тихого океанов его содержится $(3,7-5,0) \cdot 10^{-11}$ %, в глубинных – $(7,5-2,2) \cdot 10^{-11}$ % (Эмсли Дж., 1993). Иттербий обнаружен как в магматических, так и в осадочных горных породах (табл. 66; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 65. Содержание иттербия в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты (бронзитовые и гиперстеновые)	0,227	Толейты островных дуг	2,31
Силикатная фаза хондритов	0,284	Толейты континентальные	2,45
Лерцолиты всех районов	0,68	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	2,25
Лерцолиты срединно-океанических хребтов	0,43	Щелочные базальты	2,0
Лерцолиты континентов и островов	0,69	Кимберлиты	1,6
Гарцбургиты срединно-океанических хребтов	0,096	Базальты континентальные	2,61
Гарцбургиты океанических островов	0,44	Андезиты островных дуг	2,1
Эклогиты	1,56	Дациты островных дуг	3,05
Толейты океанические	3,2	Риолиты	4,6
Толейты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	3,49	«Средние» породы с $SiO_2 < 60\%$	3,0
Толейты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	2,43	Гранитоиды с 60-70% SiO_2	3,25
Граувакки и метапесчаники докембрия	1,9	Граниты с $SiO_2 > 70\%$	4,8
Сланцы докембрия	2,45	Граниты докембрия	2,3
Карбонаты докембрия	0,15	Глины платформ	2,95
Железистые роговики и кварциты	0,63	Пески платформ	0,9
Среднее для 18 докембрийских формаций	1,5	Карбонаты платформ	0,55
Морская вода периферии океана*	10,1	Глины геосинклинали	2,3
Морская вода открытого океана*	7,7	Пески геосинклинали	1,4
Земная кора в целом	2,3	Карбонаты геосинклинали	0,7
		Осадочные породы платформ	1,5

* Данные по морской воде в $n \cdot 10^{-7}$ г/т

Таблица 66. Содержание иттербия в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–0,9	Глины	2,6–3,6
Основные	0,8–3,4	Сланцы	2,2–3,9
Средние	3,8–7,0	Песчаники	1,2–4,4
Кислые	2,9–4,6	Известняки	0,3–1,6

По расчетам различных исследователей среднее содержание иттербия в почвах мира составляет 2,3–3,1 мг/кг. Заметных различий по концентрациям этого элемента в разных типах почв не обнаружено. Среднее содержание иттербия в подзолистых почвах составляет 2,28, черноземах – 2,35, лесных почвах – 2,08 мг/кг. Этот элемент обнаружен примерно в половине обследованных растений. По данным разных авторов, содержание этого элемента в растениях колеблется от 0,08 до 900 мкг/кг сухой массы. Наиболее часто повторяемый интервал лежит между 20 и 600 мкг/кг сухой массы (Шеуджен А.Х., 2003).

Иттербий обнаружен в теле ряда животных. Коэффициент резорбции из желудочно-кишечного тракта человека принят равным $3 \cdot 10^{-4}$. Максимальное содержание ^{176}Yb в скелете крыс составляет 57,8 %, в печени и выделениях с калом – 9,8 % всосавшегося в организм количества (Василенко И.Я., 1990).

4.4.17. Иттрий

Иттрий вместе со скандием, лантаном и лантаноидами составляет группу т. н. редкоземельных элементов... Название «редкоземельные» дано в связи с тем, что они, во-первых, сравнительно редко встречаются в земной коре и, во-вторых, образуют тугоплавкие, практически не растворимые в воде окислы (такие окислы в начале XIX в. и ранее называли «землями»).

С.С. Бердонос, 1975

4.4.17.1. Химия и история открытия иттрия

Иттрий – химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 39 и атомной массой 88,9059; легкий металл серовато-белого цвета. В природе представлен одним стабильным изотопом ^{89}Y . Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 82-88, 90-96. Из них практический интерес представляют изотопы: $^{86\text{m}}\text{Y}$, ^{86}Y , ^{87}Y , ^{88}Y , $^{90\text{m}}\text{Y}$, ^{90}Y , $^{91\text{m}}\text{Y}$, ^{91}Y , ^{92}Y , ^{93}Y , ^{94}Y и ^{95}Y , имеющие период полураспада соответственно 48 мин, 14,74 ч, 80,3 ч, 106,64 сут., 3,19 ч, 64 ч, 49,71 мин, 58,51 сут., 3,54 ч, 10,1 ч, 19,1 мин и 10,7 мин.

Электронная структура атома иттрия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 4f^0 5s^2$; атомный радиус 181, ковалентный – 162, ионный: Y^{3+} – 106 пм; электроотрицательность по Полингу 1,22, по Оллреду 1,11; эффективный заряд ядра по Слейтеру 3,00, по Клементи 6,26, по Фрезе-Фишеру 8,72 (Калистратова В.С., 1990; Эмсли Дж., 1993).

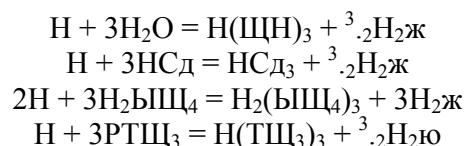
История открытия иттрия берет свое начало с маленького шведского городка Иттербю. Так случилось, что название этого ничем не приметного островного городка отразилось сразу в именах четырех химических элементов – иттрия, иттербия, тербия и эрбия. В 1787 г. лейтенант шведской армии минералог-любитель Карл Аррениус нашел здесь, в заброшенном карьере, неизвестный прежде черный блестящий минерал. Этот минерал назвали иттербитом. Позже в этом минерале нашли семь новых химических элементов.

Первым серьезным исследователем «иттербита» и первооткрывателем окиси иттрия был финский химик Юхан Гадолин (1760-1852). Это он в 1794 г., проанализировав иттербит, обнаружил в нем окислы железа, кальция, магния и кремния, а также 38 % окиси неизвестного еще элемента. Спустя три года шведский химик А.Г. Экеберг подтвердил результат финского коллеги и ввел в химический обиход название «иттриевая земля». Позже, еще при жизни Ю. Гадолина, было решено назвать открытый им элемент иттрием, а минерал из Иттербю переименовали в гадолинит. Впрочем, впоследствии оказалось, что упоминавшиеся 38 % приходятся на долю не одного, а нескольких новых элементов. «Расщепление» окиси иттрия заняло больше 100 лет.

В 1835 г. Карл Мозандер разделил иттриевые земли на три компонента: 1) собственно иттриевую землю (которая обладает более основным характером и дает бесцветную окись); 2) тербиевые земли (менее основного характера, образующие коричневую окись) и 3) эрбиевые земли (дающие розовую окись). В 1879 г. из окиси иттрия были выделены окислы еще трех элементов – иттербия, тулия и предсказанного Д.И. Менделеевым скандия. А в 1907 г. к ним прибавился еще один элемент – лютеций. Это единственный случай в истории науки: один минерал, причем редкий минерал, оказался «хранителем» семи новых элементов.

Возвращаясь к хронологии открытия иттрия, отметим, что в 1887 г. У. Крукс получил спектр катодной флуоресценции иттриевой земли. В 1900 г. Мутман и Баур описали флуоресцентный спектр чистого иттрия. Первый металлический иттрий был получен в 1828 г. Фридрихом Велевром. Формулу окиси иттрия – Y_2O_3 – первым указал Д.И. Менделеев (Минеев Д.А., 1977).

Металлический иттрий химически устойчив в сухом и неустойчив во влажном воздухе, т. к. покрывается пленкой Y_2O_3 или $Y(OH)_3$. Поскольку нормальный потенциал системы Y/Y^{3+} равен $-2,37$ В при температуре $25^\circ C$, иттрий является активным металлом, разлагающим воду при нагревании и легко растворяющимся при комнатной температуре в разбавленных кислотах с образованием солей и выделением водорода:



При нормальной температуре иттрий взаимодействует с хлором, образуя YCl_3 , а при нагревании – с кислородом, иодом и серой, образуя соответственно Y_2O_3 , YI_3 , Y_2S_3 (Рипан Р., Четяну И., 1972).

4.4.17.2. Биогеохимия иттрия

Основная масса иттрия в природе сосредоточена в изоморфной форме в породообразующих минералах, меньшая – сконцентрирована в аксессуарных и собственно редкоземельных и иттриевых минералах (Хескин Л.А., Фрей Ф.А., Шмитт Р.А. и др., 1956). Относительно высокий кларк иттрия в земной коре – $2,9 \cdot 10^{-3} \%$ – определяет довольно значительное количество иттрийсодержащих минералов, преимущественно силикатов, фосфатов и фторидов. В природе встречается свыше 20 минералов иттрия. Важнейшие из них: ксенотим YPO_4 , самарскит $(Y,Er)_4[(Nb,Ta)_2O_7]_3$, гадолинит $Be_2Y_2FeSi_2O_{10}$, таленит $Y_2Si_2O_7$, тортвейтит $(Y,Sc)_2Si_2O_7$, иттриалит $(Y,Th)_2Si_2O_7$, фергюсонит $(Y,Er,Ca...)(Ta,Nb)O_4$, иттрокальцит $YF_3 \cdot CaF_2$, евксенит, поликраз, монацит, хлопинит, иттротитанит, иттротанталит, лессингит и гагаринит. Последний минерал был обнаружен в 1961 г. советскими минералогами А.В. Степановым и Э.А. Северовым в Казахстане и был назван гагаринитом в честь первого космонавта (Рипан Р., Четяну И., 1972; Минеев Д.А., 1977).

Содержание иттрия в горных породах незначительно колеблется вокруг среднего значения для земной коры. Ультраосновные породы содержат несколько меньше иттрия – 0,5-5,0 мг/кг по сравнению с кислыми породами и песчаниками – 15-50 мг/кг (табл. 67; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 67. Содержание иттрия в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,5–5,0	Глины	25–35
Основные	5–32	Сланцы	30–40
Средние	20–35	Песчаники	15–50
Кислые	28–44	Известняки	4–30

Во всех природных соединениях иттрий имеет положительную валентность, равную 3, поэтому окислительно-восстановительные процессы не играют важной роли в его миграции. Иттрий хорошо растворим в кислотах. Серноокислый, хлористый и азотнокислый иттрий растворим в воде. В.М. Гольдшмидт (1938) отнес иттрий к группе литофильных элементов. В геохимической классификации элементов по особенностям их гипергенной миграции иттрий вместе со скандием и редкими землями помещен в группу мигрантов, малоподвижных в большинстве обстановок с коэффициентами водной миграции 0,п-0,0п. Отмечается слабая миграция этих элементов с органическими кислотами и возможность образования растворимых соединений в сильноокислой среде (Перельман А.И., 1972).

Иттрий – постоянный компонент гидросферы Земли. Распределение и вероятные формы нахождения этого элемента в подземных водах зависят от содержания в них карбонатов натрия и значений рН (рис. 100; Крайнов С.Р., 1973). В щелочных водах содержание иттрия зависит от количества карбонатов натрия и калия и значений рН. Содержание иттрия в этих водах увеличивается с ростом минерализации. В щелочных водах массивов нефелиновых сиенитов иттрий мигрирует в виде комплексов с фтором и карбонат-ионом (Крайнов С.Р., 1973). Как показали исследования Н.С. Касимова (1979), в вышеупомянутых водах содержание иттрия колеблется в пределах 1,4-27,1 мкг/л.

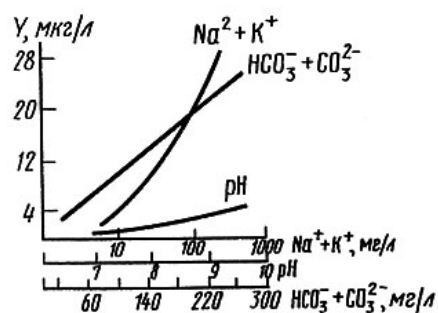


Рис. 100. Изменение содержания иттрия в подземных водах в зависимости от концентрации в них карбонатов и значений рН

В подземных водах гидротермальных редкоземельно-полиметаллических пегматитовых месторождений (рН 5,8-8,0) содержится немного аддендов, необходимых для комплексообразования, и содержание иттрия в водах снижается до 10-15 мкг/л. Н.С. Касимов (1979) наиболее вероятным состоянием иттрия в этих водах считает Y^{3+} , $Y(OH)_n^{3-n}$, YF_n^{3-n} . Еще меньшее содержание иттрия установил Б.Ф. Мицкевич (1972) в трещинных и пластовых водах со средой, близкой к нейтральной, – соответственно 8,6 и 5,6 мкг/л. Следовательно, щелочные и кислые гидрогеохимические условия более благоприятны для водной миграции иттрия, чем нейтральные и слабокислые (Крайнов С.Р., 1973; Касимов Н.С., 1979).

Кларк иттрия морской воды равен $9 \cdot 10^{-10}$ % (Эмсли Дж., 1993). В пелагических океанических осадках содержится 0,015 % этого элемента, т. е. более пяти кларков концентрации (Виноградов А.П., 1957). Еще интенсивнее иттрий накапливается в океанических железомарганцевых конкрециях, где его среднее содержание составляет 0,018-0,033 %. Эти данные, по мнению Н.С. Касимова (1979), свидетельствуют о том, что основная часть иттрия, поступающая со стоком в океан, не растворяется в морской воде, а поглощается илами.

Кларк иттрия в почвах равен $5 \cdot 10^{-3}$ % (Виноградов А.П., 1957). В почвах бывшего СССР фоновые содержания этого элемента близки кларку и, по данным Н.С. Касимова (1979), колеблются в пределах от $1 \cdot 10^{-3}$ до $50 \cdot 10^{-3}$ %. В условиях геохимического фона миграция иттрия в почвах в основном зависит от щелочно-кислотных условий, определяющих форму его нахождения. Подвижные формы иттрия в почвах могут достигать 10-20 % от валового его содержания (Мицкевич Б.Ф., 1972). В кислых почвах гумидных ландшафтов подвижность иттрия вызвана образованием растворимых комплексов иттрия с органическим веществом почвы, т. е. слабополимеризованными гуминовыми кислотами и фульвокислотами. В щелочных почвах степной зоны иттрий образует растворимые комплексные соединения с карбонат-ионом. В степных ландшафтах для накопления иттрия в почвах наиболее благоприятны слабокислые и нейтральные условия верхних горизонтов осолоделых почв, в которых происходит разрушение карбонатных комплексов этого элемента и где иттрий осаждается на комплексном слабокислом и адсорбционном геохимическом барьере. Распределение иттрия по профилю различных почв связано с различиями кислотности–щелочности и в меньшей мере – с дифференциацией по профилю органического вещества (Касимов Н.С., 1979).

Наличие иттрия в растениях в 1914 г. установил W.O. Robinson. Содержание иттрия в большинстве культурных растений колеблется в пределах 20-100 мг/кг золы. Максимальные количества этого элемента обнаружены в голосеменных растениях – до 700 мг/кг золы (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). По данным Н.С. Касимова (1979), среднее содержание иттрия в растениях равно $(1,5-1,8) \cdot 10^{-3}$ %, а коэффициент биологического поглощения, рассчитанный к его содержанию в почвах, равен 0,2-0,3.

Иттрий пассивно адсорбируется корневой системой. Интенсивность поглощения этого элемента прямо пропорциональна его концентрации в почвенном растворе. Иттрий может вовлекаться в определенные метабо-

лические процессы, особенно в растениях, активно его концентрирующих, но необходимость этого элемента для жизнедеятельности растений однозначно не установлена.

Иттрий содержится в тканях животных и человека. По данным Дж. Эмсли (1993), мышечная ткань содержит этого элемента $0,02 \cdot 10^{-4} \%$, костная ткань – $0,07 \cdot 10^{-4} \%$, кровь – 0,0047 мг/л; ежедневный прием с пищей составляет 0,016 мг. Судя по приведенным в обзоре В.С. Калистратовой (1990) данным, 70 % введенного в организм иттрия депонируется в скелете, 20 % откладывается в печени и 10 % распределяется по другим мягким тканям. Иттрий прочно удерживается во всех органах и тканях тела.

4.4.18. Кадмий

Кадмий менее ядовит для растений, чем метилртуть и медь, и сопоставим по токсичности со свинцом, никелем и хромом.

Дж.В. Мур, С. Рамамурти, 1987

4.4.18.1. Химия и история открытия кадмия

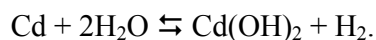
Кадмий – химический элемент II группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 48 и атомной массой 112,40; белый, блестящий, тяжелый, мягкий, тягучий металл. Элемент состоит из смеси 8 стабильных изотопов с массовыми числами: ^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd и ^{116}Cd , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 1,215, 0,875, 12,39, 12,75, 24,07, 12,26, 28,86 и 7,58 %. Известны радиоактивные изотопы кадмия: ^{109}Cd , ^{115}Cd и $^{115\text{m}}\text{Cd}$ с периодом полураспада соответственно 462 сут., 53,5 ч и 44,6 сут.

Электронная структура атома кадмия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2$; атомный радиус равен 148,9, ковалентный – 141, ионный: Cd^+ – 114, Cd^{2+} – 103 пм; электроотрицательность по Полингу 1,69, по Оллреду 1,46; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,35, по Клементи 8,19, по Фрезе-Фишеру 11,58 (Погодин С.А., 1973; Эмсли Дж., 1993).

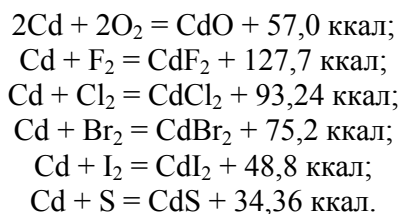
История открытия кадмия любопытна. В 1817 г. магдебургский окружной врач К. Ролов по внешнему виду заподозрил, что в препаратах с окисью цинка есть мышьяк и приказал немедленно изъять их из продажи. Чтобы доказать свою правоту, К. Ролов растворил заподозренный окисел в кислоте и через этот раствор пропустил сероводород: выпал желтый осадок. Сульфиды мышьяка как раз желтые. Владелец фабрики Герман стал оспаривать решение окружного врача. Он сам был химиком и, собственноручно проанализировав злополучные препараты, никакого мышьяка в них не обнаружил. Результаты анализа он сообщил К. Ролову, а заодно и властям земли Ганновер. Власти, естественно, затребовали образцы, чтобы отправить их на анализ какому-либо из авторитетных химиков. Выбор пал на профессора Геттингенского университета Фридриха Штроемейера, который занимал должность заведующего кафедрой химии и генерального инспектора всех ганноверских аптек. Ф. Штроемейеру послали не только окись цинка, но и другие цинковые препараты с фабрики Германа, в т. ч. ZnCO_3 , из которого эту окись получили. Прокалив углекислый цинк,

Ф. Штрмейер получил окись, но не белую, как это должно быть, а желтоватую. Владелец фабрики объяснил окраску примесью железа, но маститого химика такое объяснение не удовлетворило. Этот примечательный факт не мог не заинтересовать Ф. Штрмейера, и он решил посетить фармацевтическую фирму в Зальцгиттере. Там он обнаружил то же явление, оно навело ученого на мысль исследовать оксид цинка более тщательно. К своему удивлению Ф. Штрмейер нашел, что желтая окраска, которую приобретал оксид цинка, объяснялась присутствием нового элемента. Анализ показал, что это не мышьяк, как утверждал К. Ролов, но и не железо, как полагал Герман. Это был новый, неизвестный прежде металл, по химическим свойствам напоминающий цинк. Только гидроксид его в отличие от $Zn(OH)_2$ не была амфотерной, а имела ярко выраженные основные свойства. Название элементу «кадмий» Ф. Штрмейер дал по способу получения – в результате прокаливании *Cadmia furnacum* – греческое название природного минерала $ZnCO_3$ (Станцо В.В., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

С химической точки зрения металлический кадмий во многом напоминает цинк; последний вытесняет кадмий из растворов его солей. На воздухе кадмий тускнеет, покрываясь тонкой пленкой окиси CdO , которая защищает металл от дальнейшего окисления. Металлический кадмий не взаимодействует с водой при обычной температуре или температуре кипения, поскольку в воде поверхность кадмия также покрывается тонкой защитной пленкой $Cd(OH)_2$. При высокой температуре кадмий энергично разлагает пары воды с образованием $Cd(OH)_2$ и водорода:

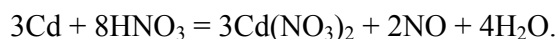


Кадмий взаимодействует с галогенами, кислородом, серой, селеном, теллуром, фосфором и мышьяком при нагревании, образуя соответствующие соединения:



При сильном нагревании на воздухе кадмий сгорает красно-желтым пламенем, превращаясь в окись CdO коричневого цвета. Восстановительные свойства кадмия слабее, чем у цинка; кадмий взаимодействует только с водородом и азотом.

Нормальный потенциал системы Cd/Cd^{2+} равен $-0,402$ В при температуре $25^\circ C$, т. е. металлический кадмий в электрохимическом ряду расположен между железом и никелем; он медленно растворяется в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4) при нагревании с образованием солей и выделением водорода. В горячей разбавленной азотной кислоте кадмий растворяется:



При температуре 350°C кадмий вытесняет медь и железо из Cu_2S и FeS . Катион Cd^{2+} легко образует комплексные ионы с аммиаком $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и с цианом $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Cd}(\text{CN})_6]^{4-}$. Известны многочисленные основные, двойные и комплексные соли кадмия (Рипан Р., Четяну И., 1972).

4.4.18.2. Биогеохимия кадмия

Кларк кадмия в земной коре равен $5 \cdot 10^{-5} \%$, почвы – $5 \cdot 10^{-6}$, морской воды – $1 \cdot 10^{-8}$, растений – $1 \cdot 10^{-6}$, животных – $1 \cdot 10^{-4} \%$ (Виноградов А.П., 1957; Перельман А.И., 1989); технофильность – $1 \cdot 10^9$ (Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

Кадмий – редкий и рассеянный химический элемент. Для него характерны миграция в горячих подземных водах вместе с цинком и другими халькофильными элементами и концентрация в гидротермальных месторождениях. К наиболее важным минералам кадмия относятся пришибрамит (разновидность цинковой обманки, т. е. сфалерита), эритроцинкит (разновидность вюртцита), гринокит, смитсонит, отавит, монтепонит и селенид (Погодин С.А., 1973).

Кадмий характеризуется довольно однородным распространением в главных типах горных пород. Его концентрации в них, как правило, колеблются в пределах 0,03-0,3 мг/кг (табл. 68; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 68. Содержание кадмия в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,03–0,05	Глины	0,30
Основные	0,13–0,22	Сланцы	0,22–0,30
Средние	0,13	Песчаники	0,05
Кислые	0,05–0,20	Известняки	0,035

Геохимия кадмия тесно связана с геохимией цинка, но кадмий имеет большее сродство к сере и обнаруживает большую подвижность в кислых средах. Кадмий образует соединения, изотипичные соответствующим соединениям таких катионов, как Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} и в некоторых случаях Ca^{2+} .

При выветривании кадмий легко переходит в раствор, где присутствует в виде Cd^{2+} . Он может образовывать также комплексные ионы (CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$) и органические хелаты. Главное валентное состояние кадмия в природных средах +2, и наиболее важные факторы, контролирующие подвижность ионов кадмия, – это pH и окислительно-восстановительный потенциал. В сильноокислительных условиях кадмий способен образовывать собственные минералы (CdO , CdCO_3), а также накапливаться в фосфатах и биогенных осадках – биолитах (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Природные воды поверхностной гидросферы и континентальной гидролитосферы представляют собой растворы сложного химического состава.

ва, в которых обнаружено до 80 химических элементов. Наиболее разнообразен спектр их микрокомпонентов, где особое место занимают тяжелые металлы, в т. ч. и кадмий, относящийся к большой группе гидрогенических элементов природных вод (Тютюнова Ф.И., 1992). Средняя концентрация кадмия в подземных водах составляет 0,15 мкг/л, в водах морей – 0,00011 мкг/л, в океанических водах – 0,015-0,118 мкг/л (Ягодин Б.А., Виноградова С.Б., Говорина В.В., 1989).

Предельно допустимая норма содержания кадмия в питьевой воде, установленная Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) – 10 мкг/л. В Австралии в районах рыбной ловли концентрация кадмия в воде не превышает 0,01 мкг/л, что в 1000 раз ниже ПДК ВОЗ. В промышленных странах питьевая вода содержит кадмия в среднем 1 мкг/л; повышенные концентрации – 10 мкг/л – найдены в Бельгии, Швеции. Средняя концентрация кадмия в главных реках и озерах США – 9,5 мкг/л. В озере Эри содержание этого элемента достигает 50 мкг/л, в реке Ока – 0,16-0,29 мкг/л (Линник П.Н., Набиванец Б.И., 1986).

По расчетам Ф.И. Тютюновой (1992), в водах озер и водохранилищ аккумуляровано до $1 \cdot 10^5$ т кадмия. Его абсолютное содержание в речном стоке составляет $2,11 \cdot 10^4$ т, а в Мировом океане – $9,9 \cdot 10^7$ т. В истинно-растворенном состоянии в водах озер и водохранилищ находится примерно $3 \cdot 10^4$ т кадмия, в речном стоке – $8,1 \cdot 10^3$ т и в водах Мирового океана – $9,59 \cdot 10^7$ т.

Поступление кадмия в речные и озерные воды в основном связано с физической, химической и биохимической денудацией горных пород и разгрузкой подземных вод. О существенной роли физической денудации свидетельствует тот факт, что в среднем 64,7 % кадмия в речном стоке находится в составе взвеси (Гордеев В.В., 1983). Химическая денудация преимущественно поставляет его водорастворимые формы. Ее приоритетными процессами являются гидролиз и углекислотное выщелачивание минералов, ионный обмен. При активном развитии микробиоты продуцируемые ею органические кислоты интенсифицируют выщелачивание пород.

Кадмий – это литофильный и халькофильный элемент. При величинах рН, наблюдаемых в природе, он подвергается гидролизу. В триаде Zn–Cd–Hg существуют заметные различия в отношении взаимодействия с лигандами. Ион ртути гидролизуется при рН 2-6, давая $\text{Hg}(\text{OH})_2$ в качестве конечного продукта при рН 6. Ион Cd^{2+} всегда присутствует как двузарядная частица при рН среды до 8, если нет каких-либо анионов-осадителей, например фосфата или сульфида. Кадмий начинает гидролизываться при рН 9, образуя комплексный анион $\text{Cd}(\text{OH})^+$. Кадмиевые комплексы с большим количеством лигандов практически не обнаруживаются при обычных для природной среды величинах рН. Формы нахождения кадмия в зависимости от содержания хлоридов при рН 8,5 показаны на рисунке 101 (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

Необходимо отметить, что крайне низкие или высокие величины рН и концентрации хлоридов никогда не наблюдаются в природных водах. В отсутствие анионов-осадителей Cd^{2+} может сорбироваться на взвешенных частицах, давать комплексные соединения с органическим веществом и переноситься в этих формах. В отношении взаимодействия с кадмием хлори-

ды более избирательны, чем многие органические комплексообразователи. У тяжелых металлов степень ковалентности связей металл–хлорид заметно меняется. Поэтому хлоридные комплексы конкурируют с труднорастворимыми осадками и органическими комплексами тяжелых металлов в последовательности $Hg > Cd > Pb > Zn$. Кроме того, хлоридные комплексы тяжелых металлов очень мобильные и устойчивы даже в присутствии нитрилотриуксусной кислоты, которая образуется при биодegradации.

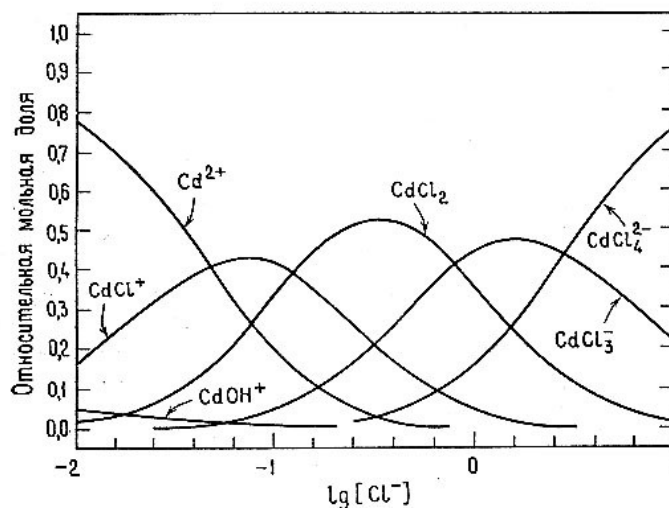


Рис. 101. Распределение гидроксильных и хлоридных комплексов Cd^{2+} при pH 8,5 и различных концентрациях хлоридов

Кадмий образует умеренно устойчивые комплексы с разнообразными органическими соединениями. Являясь мягкой кислотой в координационных реакциях, он предпочтительно реагирует с мягкими донорными атомами: серой, селеном и азотом. Кадмий активно взаимодействует с SH-группами, например в цистеине. Органические вещества, присутствующие в природных водах, включая аминокислоты, аминокислоты, полисахариды, гидрокси- и карбоксильные кислоты алифатической и ароматической природы, также содержат соответствующие донорные атомы для образования соединений с кадмием (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

Миграция кадмия в природных водах происходит в виде свободных ионов и комплексов с неорганическими и органическими лигандами. Доля свободных ионов в поверхностных водах суши $\leq 5-90\%$ аналитической концентрации кадмия. Относительные содержания комплексов с неорганическими лигандами (OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-) варьируют в пределах $\leq 3-28\%$. Их геохимическая значимость возрастает в водах аридной зоны. В комплексе с фульвокислотами (ФК) и гуминовыми кислотами (ГК) связано от 4 до 40 % кадмия. Кроме того, 2-27 % этого элемента переносится в составе органических соединений типа липидов. Столь же разнообразны формы миграции кадмия в составе взвесей. Силикатная форма переноса кадмия имеет геохимическую значимость в основном в водах горных по-

токов, обладающих большой разрушительной силой. Его миграция в составе аморфных и раскристаллизованных гидроокисей железа и марганца, как и в поверхностно-сорбированном состоянии, характерна для рек зоны гумидного климата. Органическая форма переноса существенна в водах рек регионов муссонного климата (Тютюнова Ф.И., 1992).

В реках, озерах и водохранилищах широко развиты седиментационные процессы. Накопление цинка и кадмия в донных осадках прежде всего связано с их осаждением и соосаждением на щелочных барьерах с гидроокисями железа и марганца и последующей хемосорбцией. Интенсивность хемосорбции определяется минералогическим составом донных отложений и содержанием в них органических веществ. Сорбционная способность нарастает от кварца к монтмориллониту и при повышении их обогащенности органическими соединениями.

Наиболее мощные седиментационные процессы, как правило, развиты в эстуариях рек на границе река–море. Потери кадмия здесь в среднем составляют $1,34 \cdot 10^4$ т (Гордеев В.В., 1983). Это означает, что в седиментационных процессах принимает участие не менее 5-10 % истинно-растворенных форм и до 50-98 % взвеси. В отличие от вод поверхностной гидросферы, пресные подземные воды в целом содержат больше свободных ионов Cd^{2+} (до 90 %), чем канализационные стоки (67-71 %), доля комплексов с гуминовыми кислотами не превышает 37-39 % общего содержания кадмия.

Природный уровень содержания кадмия в воздухе составляет 0,002 мкг/л (Минеев В.Г., Макарова А.И., Тришина Т.А., 1981). Источники поступления кадмия в атмосферу общеизвестны: извержение вулканов, дым лесных пожаров, космическая пыль, дефляция почвенного покрова, испарение с поверхности морей и океанов, выделение этого элемента растительностью, а также выбросы промышленных производств. Расчеты, проведенные А.Х. Острогомилским, В.А. Петрухиным, А.О. Коринным и др. (1987), показывают, что доля антропогенного источника кадмия составляет 54-95 % его суммарного потока в атмосферу.

Валовое содержание кадмия в естественных незагрязненных почвах обусловлено содержанием элемента в материнской породе и определяется генезисом, петрохимией, фаціальными различиями материнского субстрата и процессами почвообразования. Помимо этих факторов содержание кадмия в почвах также связано с реакцией среды и содержанием в почве органического вещества, биологическим круговоротом элемента, механическим составом, с процессами миграции элемента в почвенно-грунтовом слое с участием природных вод и с неоднородностью видового состава растительного покрова. Пестрота содержания кадмия в почвах обусловлена также его дифференциацией по минералам-носителям. На небольших территориях уровни элемента в обломочном кварце и высокодисперсных частицах различаются в 100 и более раз. Биологический круговорот в системе почва-растение обеспечивает поступление микроэлементов в верхние горизонты. Различные миграционные процессы, эрозия и дефляция почв могут нивелировать процессы биологической аккумуляции, поэтому верхние гумусовые горизонты иногда содержат меньше кадмия, чем иллювиальные горизонты или порода (Алексеев А.А., Горбатов В.С., Каплунов Е.В., 1985).

Среднее содержание кадмия в почвах мира колеблется от $1 \cdot 10^{-6}$ до $4,5 \cdot 10^{-4}$ %, в почвах бывшего СССР – от $1 \cdot 10^{-6}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ % (Ягодин Б.А., Виноградова С.Б., Говорина В.В., 1989). Природное содержание кадмия в пахотном слое почв различных типов колеблется в пределах 0,01–0,2 (Виноградов А.П., 1957). Наибольшие концентрации кадмия характерны для красноземов, выщелоченных черноземов и дерново-палевоподзолистых почв. По среднему содержанию этого элемента почвы фоновых районов мира мало отличаются друг от друга (табл. 69; Петрухин В.А., Юшкин Е.И., Андрианова Е.И. и др., 1986).

Таблица 69. Содержание кадмия в почвах фоновых районов мира

Континент, район	Содержание кадмия, мг/кг	
	пределы колебаний	среднее
Австралия, Новая Зеландия	0,15–0,20	0,17
Азиатская территория бывшего СССР	0,028–3,20	0,26
Европейская территория бывшего СССР	0,01–0,97	0,28
Зарубежная Азия	0,04–0,40	0,12
Зарубежная Европа	0,01–1,40	0,22
Северная Америка	0,05–0,56	0,19
Южная Америка	0,08–0,81	0,25

Во многих промышленно развитых странах отмечается повышенное содержание кадмия в почвах. В районах Северного Рейна–Вестфалии эта норма превышена в большинстве (78 %) почв, представляющих собой в основном рендзины и парарендзины, от песчанистых до суглинистых из мергеля. Для болотных почв Финляндии указывается содержание кадмия 3–30 мг/кг. В бывшем СССР содержание кадмия в пахотной почве вблизи никелевых рудников достигает 45 мг/кг, в Нидерландах вблизи цинкового завода Овернелът – 25 мг/кг, в Бельгии находят до 336 мг/кг кадмия (фон 0–10 мг/кг). Концентрацию кадмия порядка 1700 мг/кг почвы обнаружили в США в почвах возле цинкоплавильного завода (Минеев В.Г., Макарова А.И., Тришкина Т.А., 1981).

В Российской Федерации почвы группируют по валовому содержанию и содержанию подвижных форм химических элементов-загрязнителей, используя принцип арифметической прогрессии. Нулевая группа – фон, представляет собой величину кларка по А.П. Виноградову (1957). Первая группа по загрязненности – 2 кларка, вторая – 3 кларка. Согласно этой классификации, содержание кадмия для первой группы по загрязненности составляет 2 мг/кг, второй – 8 мг/кг, третьей – 32 мг/кг (Ягодин Б.А., Виноградова С.Б., Говорина В.В., 1989).

Нормирование кадмия в условиях загрязнения обычно сводится к поиску ПДК, при которой гарантируется получение гигиенически пригодной для человека и животных растительной продукции. Так, по данным Феде-

ральной службы здоровья в Берлине, предельно допустимая концентрация кадмия в почвах не должна превышать 5 мг/кг, при фоновой в пределах 0,01-3 мг/кг; для всех почв Франции, Германии – 3 мг/кг при фоновом содержании 0,2 мг/кг (Staiger K., Machelett B., Cirum M., 1986). Как следует из сводки А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), к настоящему времени не существует единой ПДК кадмия для всех почв мира. По их данным, ПДК этого элемента, разрешаемая службами здравоохранения различных стран, колеблется в пределах 3-8 мг/кг почвы.

Распределение кадмия по профилю почв, как правило, достаточно равномерное, и различные колебания связаны с содержанием в почвенных горизонтах органического вещества, глинистой фракции, карбонатов, а также с палеопроцессами почвообразования, если они существенно влияют на современный состав почв и педогенез. В почвах у дорог с интенсивным движением транспорта наблюдается заметное накопление кадмия, его содержание на расстоянии 0-5 м от дороги составляет 0,3 мг/кг, 5-20 м – 0,2 и более 20 м – 0,1 мг/кг. Аккумуляция кадмия в верхних горизонтах почв происходит в районах с геохимически повышенным содержанием элемента в ореолах рассеяния месторождений цинковых, свинцовых и никелевых руд. В верхнем 0-5 см слое чернозема вблизи месторождения никелевых руд обнаружено 45 мг/кг кадмия, а на глубине 25-30 см – 16 мг/кг (Алексеев А.А., Горбатов В.С., Каплунов Е.В., 1985).

Кадмий в почвах присутствует в различных формах: в почвенном растворе – в форме свободных катионов и ассоциатов с компонентами раствора, в твердой части почвенной массы – в форме обменных катионов и их заряженных комплексных соединений, адсорбированных на поверхности почвенных частиц, в виде изоморфных примесей в структурах глинистых минералов, окклюдированных ионов в составе осадков макрокомпонентов, гелей железа, алюминия и марганца, а также в форме собственных минералов и устойчивых осадков малорастворимых солей. Существование тех или иных форм кадмия в почвах определяется многими факторами: составом и свойствами материнской породы, генезисом почв, процессами почвообразования и массообмена, реакцией среды и окислительно-восстановительными условиями.

Чрезвычайно важное значение в образовании различных форм кадмия в почвах имеют антропогенные факторы. Они вызывают не только изменение свойств почв, нарушение естественных механизмов миграции и трансформации элементов и их соединений в почвах, но и интенсивное локальное загрязнение отдельных регионов соединениями кадмия до уровней, во много раз превышающих естественные концентрации элементов в почвах (Добродеев О.П., 1978; Глазовская М.А., 1981). Соединения кадмия, поступающие в почву из антропогенных источников, как правило, термодинамически неустойчивы в почвенных условиях и сравнительно быстро переходят в более устойчивые формы. Скорость трансформации зависит от состава техногенных соединений, условий среды, включая микробиологическую активность почв и размеры частиц выбросов.

Для идентификации форм нахождения кадмия в почвах используют разные методы. Групповой и фракционный состав элемента определяют с

помощью рационального химического анализа и разделения проб на гранулометрические фракции. Рациональный анализ основан на извлечении определенных форм элемента из твердых фаз почвы с помощью селективных экстрагентов и их сочетаний. Метод механического разделения исследуемой почвенной пробы используют для изучения распределения элементов по гранулометрическим фракциям (Пинский Д.Л., 1992).

Классификация идентифицируемых форм кадмия осуществляется чаще всего по подвижности элементов в почвах и по методам извлечения из почв. Среди форм соединений элемента различают 3 группы: 1) мобильные, 2) фиксированные и 3) изоморфные примеси в минералах (Зырин Н.Г., Большаков В.А., Пацукевич З.В. и др., 1972). По методам извлечения элементов из почв различают водорастворимые, легкорастворимые, обменные, кислоторастворимые, фиксированные и прочно фиксированные, связанные с теми или иными компонентами почвенной массы (органическим веществом, оксидами Fe, Al и Mn), образующие определенный тип соединений при взаимодействии с компонентами почв, а также переходящие в определенные вытяжки (Пинский Д.Л., 1992).

Поступающие в почву соединения кадмия подвергаются частичному или полному изменению под воздействием разнообразных факторов. Также происходит превращение образующихся в почвах форм соединений элемента. Эти процессы получили название трансформации. Пути трансформации форм соединений кадмия в почвах экспериментально выявили А.А. Алексеев, В.С. Горбатов и Е.В. Каплунов (1985). Предложенная ими схема трансформации соединений кадмия в почвах представлена на рисунке 102.



Рис. 102. Трансформация форм кадмия в почве

Одним из возможных механизмов трансформации соединений кадмия в почвах является образование устойчивых осадков малорастворимых солей этого элемента. Степень влияния равновесий осаждения–растворения на поведение кадмия в почвах тем больше, чем ниже растворимость образующихся малорастворимых соединений. В некоторых почвах образование осадков малорастворимых солей может играть определяющую роль («доминирующий процесс») в поведении того или иного элемента (Воробьева Л.А., Рудакова Т.А., 1981).

Поля устойчивости малорастворимых соединений кадмия, рассчитанные с учетом термодинамических данных по растворимости и окислительно-восстановительных условий для системы $Cd+S+CO_2+H_2O$, в координатах Eh–pH показаны на рисунке 103 (Пинский Д.Л., 1992).

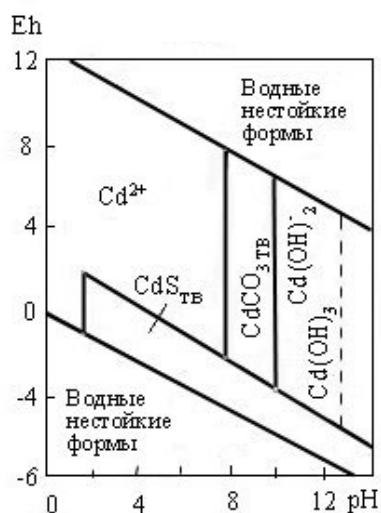


Рис. 103. Поля устойчивости малорастворимых соединений кадмия

Согласно расчетам, при низких концентрациях серы в почвах наиболее устойчивыми соединениями являются карбонаты кадмия. Создание окислительных условий в системе и высокие значения pH способствуют образованию этих соединений. В почвах с высоким содержанием серы и в условиях, способствующих ее восстановлению, наиболее устойчивыми являются сульфиды кадмия.

В распространении кадмия в системе почва–раствор большое значение имеют явления сорбции и десорбции. Величина сорбции этого элемента зависит от химических и структурных особенностей отдельных компонентов почвы. Сорбция может проходить при участии органического вещества почвы, различных фракций гумуса, глинистых минералов, полуторных окислов, органо-глинистых соединений почвы. В зависимости от типа почвы доля участия того или иного компонента в сорбции ионов кадмия будет различной. В почвах, богатых органическим веществом, сорбция кадмия определяется в основном органическими соединениями гумуса, в почвах малогумусных и в минеральных горизонтах – глинистыми минералами и полуторными оксидами (Горбатов В.С., Зырин Н.Г., Обухов А.И., 1988).

Одним из наиболее важных параметров, определяющих величину сорбции ионов кадмия почвой, является значение pH почвенного раствора. При уменьшении pH увеличивается растворимость, а, следовательно, и мобильность кадмия в системе твердая фаза почвы–раствор. Вероятно, увеличение кислотности способствует активному замещению ионами водорода обменно-сорбированного кадмия (Первухина Р.И., 1992).

Сорбция кадмия – очень быстрый процесс: 95 % кадмия сорбируется за 10 мин, а через 1 ч устанавливается равновесие, и что почвы имеют очень высокое сродство к этому элементу при pH 6. В интервале pH 4-7,7 сорбционная емкость почв возрастает примерно втрое при увеличении pH на единицу. Повышение концентрации кальция в почвенных растворах существенно уменьшает сорбционную емкость почвы в отношении кадмия.

Концентрация кадмия в почвенном растворе относительно низкая и, по данным А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), составляет 0,2-6,0 мкг/л. Высокие ее значения, порядка 300 мкг/л и выше указывают на загрязнение почвы кадмием. В почвах, развивающихся в условиях гумидного климата, миграция кадмия вниз по профилю более вероятна, чем его накопление в поверхностном горизонте почв, поэтому часто наблюдаемое обогащение кадмием поверхностных слоев должно быть связано с загрязнением. Загрязнение почв кадмием рассматривается как наиболее серьезная опасность для здоровья.

Каждый живой организм, начиная от простейших и кончая самыми высокоорганизованными, содержит небольшие количества ионов различных металлов. Они играют чрезвычайно важную роль в разнообразных биохимических реакциях, протекающих в клетке. Это становится все более очевидным по мере углубления наших знаний. Одни биологические процессы предъявляют чрезвычайно жесткие требования к иону металла и осуществляются лишь при наличии строго дозированных его количеств, другие менее специфичны, и для них возможна замена одного металла другим, хотя активность процесса при этом может снижаться. Хотя в изучении роли металлов в биологических системах достигнуты значительные успехи, ряд аспектов этой проблемы остается еще не выясненным. Это, в частности, относится к группе тяжелых металлов, к которой принадлежит и кадмий (Мельничук Ю.П., 1990).

Содержание кадмия в растениях впервые определил наш соотечественник Д.Р. Малюга (1941). По его данным, содержание этого элемента в ряде водорослей составляло $1,5 \cdot 10^{-5}$ % сухой массы.

В качестве фонового содержания кадмия в растениях А. Kloke (1978) приводит 0,05-0,085 мг/кг. В. Thomes (1974) установил содержание кадмия в овощных культурах и сухих травах, равное 0,01-0,22 мг/кг. Больше всего этого элемента содержится в моркови и шпинате – соответственно 0,22 и 0,13 мг/кг. В растениях, произрастающих на загрязненной почве, находят превышение нормы в 100-400 и более раз. Так, загрязнение зерновых культур в Бельгии в отдельных районах достигает 104 мг/кг (на сухое вещество) при фоновой концентрации 0-0,7 мг/кг (Минеев В.Г., Макарова А.И., Гришина Т.А., 1981).

На поглощение и накопление кадмия растениями влияет множество факторов. Среди них в зоне влияния источника загрязнения А.А. Алексеев, В.С. Горбатов и Е.В. Каплунов (1985) выделяют: 1) расстояние до источника загрязнения и его мощность; 2) количество и состав газопылевых выбросов, выпадающих на растения и почву; 3) педохимия элемента, трансформация и состояние его соединений; 4) свойства и состав почв, динамика почвенных процессов; 5) физиологические особенности растения. Закономерности накопления кадмия растениями в зависимости от основных почвенных факторов характеризуются диаграммой (рис. 104), предложенной К. Рэуце и С. Кырстя (1986).

А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989) на основе критического анализа многочисленных публикаций причислили рН к главным почвенным факторам, контролирующим как суммарное, так и относительное поглощение

кадмия. Относительное поглощение кадмия растениями риса в фазе всходов было наибольшим в интервале рН 4,5-5,5. Однако имеются и противоречащие этим выводам данные, показывающие, что в условиях щелочных почв в случаях, когда кадмий становится более подвижным за счет образования комплексов или хелатов металлов, потребление кадмия растениями может не зависеть от рН (Babich H., Stotzky G., 1978). При понижении окислительно-восстановительного потенциала почв примерно до $-0,14$ В доля растворимого кадмия снижается, что связано с восстановлением сульфата до сульфида. Это отчетливо проявляется в гораздо меньшем поглощении кадмия при росте риса на залитых почвах по сравнению с почвами, осушенными после получения всходов (Kitagishi K., Yamane J., 1981).

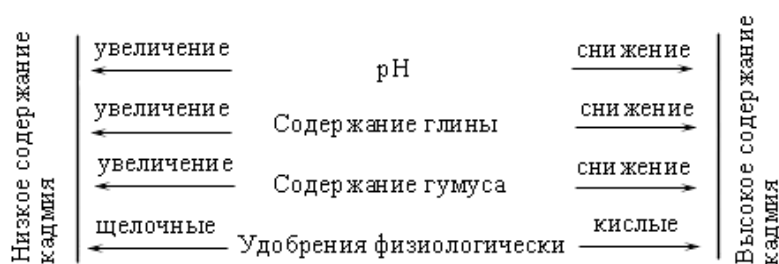


Рис. 104. Влияние почвенных факторов на содержание кадмия в растениях

Хотя помимо рН и другие свойства почвы могут вызывать различия в поглощении кадмия корнями, можно полагать, что растворимые формы кадмия в почве всегда легко доступны растениям (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). По данным В.Г. Минеева, А.И. Макаровой и Т.А. Тришиной (1981), растения поглощают 0,4-7,0 % растворимого кадмия почвы.

Установлены некоторые закономерности накопления кадмия растениями в зависимости от принадлежности к семейству, биологических особенностей вида, сорта. По способности накапливать кадмий Т. Kuboi, А. Noguchi и J. Yazaki (1986) выделяют 3 группы растений. К 1-й группе относятся растения, накапливающие низкие концентрации этого элемента в естественных условиях – бобовые; ко 2-й – растения с умеренным содержанием – злаковые, лилейные, тыквенные и зонтичные; к 3-й – растения, способные накапливать большие количества кадмия – маревые, крестоцветные, пасленовые и сложноцветные. Однако такое деление оказалось довольно условным. Испытания разных доз кадмия (от 1 до 300 мкг/г субстрата) показали, что внутри каждой группы и каждого семейства наблюдается различная устойчивость растений к этому элементу. Например, турнепс и кабачки не проявляют видимой реакции даже при внесении максимальной дозы кадмия, тогда как репа, принадлежащая к тому же семейству, обнаруживала признаки токсикоза при внесении в субстрат 30 мкг кадмия.

Наибольшей способностью накапливать кадмий обладают корнеплоды, зеленные культуры, табак. О. Petersson (1977) по содержанию кадмия в растениях расположил культуры в следующем порядке: овес, пшеница <

бобы, горох, подсолнечник, тыква < кукуруза, горчица, редис, капуста, рапс < томаты, морковь, щавель < латук.

Шпинат, соя, кресс-салат, удобренные осадком сточных вод, снижали урожай при содержании кадмия в почве 4-13 мг/кг, томаты и капуста не обнаруживали симптомов токсичности при его содержании 170 мг/кг, рис – до 640 мг/кг почвы. Овощные культуры накапливали кадмия до 175-354 мкг/г влажной массы, зерно риса – 2 мкг/г (Рэуце К., Кырстя С., 1986).

Растения по способности накапливать кадмий разделяются на три группы: 1) аккумуляторы, накапливающие кадмий, главным образом в надземной сфере, при низкой и высокой концентрации металлов в почве; 2) индикаторы, в которых концентрация кадмия отражает его концентрацию в окружающей среде; 3) исключители, в которых поддерживается низкая концентрация кадмия в побегах, несмотря на его высокую концентрацию в окружающей среде (Antosiewicz D.M., 1992).

По растению кадмий распределяется неравномерно. Органы одного и того же растения различаются по способности накапливать кадмий. Наибольшим содержанием кадмия обычно отличаются корни. Затем, в порядке уменьшения следуют листья > стебли > соцветия > семена, хотя этот порядок для разных видов может несколько различаться (Ильин В.Б., 1991). Кадмий аккумулировался преимущественно в самых молодых листьях у *Brassica juncea* и *Talaspis caerulea*, хотя у других видов содержание этого элемента было выше в стареющих листьях (Godzik B., 1993).

Кадмий поглощается как корневой системой, так и листьями. По данным С. Markard (1983), в растения из почвы поступает 70 % кадмия, а из атмосферы – 30 %. Механизмы поступления металлов в растения могут включать как активный процесс поглощения клеткой против градиента концентрации, так и пассивный перенос в направлении градиента концентрации. Пассивное поступление происходит в соответствии с законами осмоса и диффузии, с транспирационным током. В нем особая роль отводится «свободному пространству» и процессам адсорбции. Активное поглощение веществ происходит с затратой энергии и сопровождается селективным поглощением элементов из раствора (Рубин Б.А., 1976). Соотношение этих двух механизмов поступления веществ зависит от условий среды. Отмечено, что при содержании металлов в микроколичествах (на уровне фона) основной вклад вносит активное метаболическое поглощение. Так, при концентрации кадмия в почвенном растворе ниже 0,1 мкг/мл поступление металла в растения 18-дневной сои регулируется процессом переноса через растительную мембрану, т. е. метаболически (Cataldo D.A., Wildung R.F., 1978). Поглощение кадмия корнями ячменя из питательных растворов, содержащих от 1 до 20 мг кадмия в 1 л раствора, носит не метаболический характер, а является результатом диффузии кадмия в свободное пространство корня (Culter J.M., Rains D.W., 1974). Обнаружена разная природа поглощения кадмия корнями 3-дневной пшеницы: поступление кадмия из растворов с концентрацией ниже 0,5 мг/л регулировалось процессами на мембранах, выше этой концентрации поступление происходило в соответствии с изотермой Лангмюра, описывающей процесс пассивной сорбции в свободном пространстве (Devit A., Verbeke R., 1978).

При загрязнении почвы кадмием можно ожидать повышенных по сравнению с естественными концентраций кадмия в почвенном растворе, особенно на кислых дерново-подзолистых почвах. Основное поступление кадмия в растения при этом может идти за счет пассивного переноса, т. к. защитное действие мембраны снижает большое содержание этого элемента в свободном пространстве (Первухина Р.И., 1983; 1992).

Поглощенный кадмий не иммобилизуется в корневой системе, а перемещается в растении, по-разному концентрируясь в отдельных органах. Так, в дикорастущей траве *Rudbeckia hirta* концентрация кадмия в надземной и корневой биомассе близкая. У овощных культур содержание этого элемента в съедобных тканях меньше, чем в несъедобных. У зерновых культур самое высокое содержание кадмия в корнях и листьях и самое низкое в зерне – <0,2 % от всего поглощенного кадмия или 12-18 % от содержания кадмия в надземных органах. Большая часть кадмия аккумулируется в тканях корней зерновых культур, даже если он попадает в растения через листья (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Обычно наибольшее содержание данного элемента в растениях отмечается к концу вегетации.

Свыше 90 % поступившего в корни кадмия транспортируется в надземную часть в катионной форме и лишь около 10 % – по ксилеме в виде органических комплексов. Передвижение кадмия из ксилемы не ограничивается паренхимными клетками, примыкающими к сосудам. Он распространяется радиально во все ткани, включая эпидермис. Передвижение кадмия из ксилемы к эпидермису происходит медленно и может быть охарактеризовано как процесс диффузии с коэффициентом 10^{-8} см²/с. В наружной от ксилемы части стебля кадмий накапливается преимущественно в коре и эпидермисе. В коре хорошо развита колленхима, содержащая большое количество кальция, который, в частности, используется для образования сшивок между полисахаридами. Накопление кадмия в этом участке стебля дает основания считать, что он так же может вовлекаться в данный процесс. Другой возможной причиной накопления кадмия в коре может быть его отложение в виде труднорастворимой соли или включение в уже образовавшиеся кристаллы других катионов. Например, кадмий может отлагаться, соединяясь с фосфатами. Растворимость такого комплекса очень низкая (Van de Geijn S.C., Petit C.M., 1978).

Характер воздействия кадмия на растительный организм зависит от его концентрации в питательной среде. Низкие концентрации этого элемента оказывают стимулирующее действие, а высокие, наоборот, ингибируют физиолого-биохимические процессы, рост и развитие растений, снижают их продуктивность (Мельничук Ю.П., 1983).

Е.М. Diamand, А. Jedekin и J.E. Kench (1972) наблюдали возрастание на 60 % активности фермента триптофанилсинтетазы *Pseudomonas acidevagans* при концентрации кадмия в питательной среде $7 \cdot 10^{-6}$ М. У фасоли, растущей на питательном растворе с содержанием кадмия 0,22 мл/л, повышалась активность малатдегидрогеназы в побегах и изоцитратдегидрогеназы в корнях (Weigel H.J., Jager H.J., 1980). J. Masamori, H. Masumoto, H. Tohoуama и др. (1979) наблюдали повышение дегидрогеназной активности в 4-5 раз в устойчивых к кадмию штаммах дрожжей при концентрации этого элемента в питательной среде 0,5-0,2 мМ. А.Н. Lee, В. Sharon и

R. Eddy (1973) установили повышение активности фенилаланинаммоний-лиазы, матричной активности хроматина и синтеза всех классов РНК при обработке $5 \cdot 10^{-4}$ М раствором этого элемента незрелых стручков гороха.

По данным О.К. Добролюбского и А.В. Славво (1958), опрыскивание винограда $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором кадмия увеличивало массу ягод в 1,8 раза и повышало содержание аскорбиновой кислоты.

В.А. Слободян (1980), изучая влияние водного раствора кадмия на прорастание и рост растений, обнаружил, что в дозе 10 мкг/мл раствора он стимулирует прорастание семян ячменя и его рост, тогда как другие изучаемые концентрации – 25, 50, и особенно 100 и 200 мкг/мл – угнетает эти процессы. Как известно, начало прорастания семян связано с интенсивным синтезом РНК и белка в зародыше, что является необходимой предпосылкой для начала синтеза ДНК и клеточного деления. Обнаруженная стимуляция энергии прорастания и всхожести семян в результате их замачивания в 10^{-4} – 10^{-5} М растворе кадмия позволила Ю.П. Мельничуку, Ф.Л. Калинину, В.З. Черятьевой и др. (1979) предположить, что ионы кадмия влияют на процессы биосинтеза в зародыше уже на начальных этапах онтогенеза. В опытах Ю.П. Мельничука (1990) кадмий аналогично гибберелловой кислоте стимулировал прорастание семян и рост проростков. Это позволило ему предположить, что активирующее действие кадмия на ранних этапах прорастания связано с изменением баланса эндогенных гиббереллинов.

Кадмий, имея сильное сродство к сульфгидрильным и фосфатным группам, оказывает непосредственное влияние на обмен веществ. Под его влиянием усиливается синтез серосодержащих аминокислот цистина, цистеина и метионина. В то же время кадмий относится к исключительно токсичным элементам. При систематическом поступлении он накапливается в растениях и вызывает нарушения в обмене веществ, выражающиеся в том, что процессы распада начинают преобладать над процессами биосинтеза.

Кадмий обладает высоким сродством к серосодержащим лигандам и образует с ними прочные соединения. Поэтому, попадая в клетки, он взаимодействует с SH-группами, инактивируя многие ферменты. Это вызывает разнообразные нарушения метаболизма клеток, с чем и связана высокая токсичность кадмия. В настоящее время известно более 100 ферментов, активность которых может блокироваться при связывании SH-групп. Cd^{2+} взаимодействует как с SH-группами в реакционном центре фермента, так и с группами, ответственными за стабилизацию третичной структуры, в результате чего изменяется конформация фермента. Кроме этого, Cd^{2+} может вытеснять Zn^{2+} , связанный с SH-группами, т. к. отрицательный логарифм константы связывания с SH-группами кадмия (27,2) выше, чем цинка (25,2).

Кадмий может как ингибировать, так и повышать активность ряда ферментов. Этот эффект связан как с синтезом самого фермента, так и связыванием его ингибиторов. Ингибирование активности ферментов сказывается на физиолого-биохимических процессах в растении. Так, кадмий тормозит поглощение катионов (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}) и анионов (NO_3^-). Существует, по крайней мере, два механизма снижения поглощения макро- и микроэлементов под воздействием кадмия. Первый из них определяется физико-химическими причинами и обусловлен близостью ионных

радиусов металлов. Таким образом, Cd^{2+} (1,03 Å) снижает поглощение Zn^{2+} (0,83 Å) и Ca^{2+} (1,06 Å). Второй механизм связан с металл-индуцированным нарушением метаболизма клеток, в результате чего происходит изменение активности мембранных ферментов и структурная перестройка мембран. Одним из самых явных примеров подобного действия Cd^{2+} является вызванный им отток K^+ из корней. Вероятно, K^+ -АТФаза и SH-группы белков клеточной мембраны очень чувствительны к ионам кадмия, что и является причиной оттока K^+ из корней (Серегин И.В., Иванов В.Б., 2001).

А.А. Meharg (1993) обнаружил структурные изменения мембран при действии различных тяжелых металлов. Под действием Cd^{2+} происходит резкое изменение липидного состава мембран, причем во всех классах липидов увеличивается количество пальмитиновой кислоты, а содержание линолевой и линоленовой кислот уменьшается.

Высокие концентрации кадмия в питательной среде понижают транспирацию и содержание воды в растениях (Серегин И.В., Иванов В.Б., 2001). Механизмы влияния ионов кадмия на водный обмен различны. Во-первых, нарушение роста приводит к уменьшению размеров листьев – основных транспирирующих органов. Во-вторых, Cd^{2+} вызывает, с одной стороны, уменьшение размеров устьичных клеток, но с другой, – иногда увеличивается плотность их расположения за счет значительного торможения роста листа, чем дифференцировки устьичных клеток. В-третьих, он вызывает уменьшение содержания тургорогенов и снижает пластичность клеточных оболочек, что приводит к уменьшению водного потенциала и может являться одной из причин ингибирования роста. В-четвертых, этот элемент увеличивает содержание абсцизовой кислоты (АБК), которая индуцирует закрытие устьиц. Cd^{2+} , влияя на метаболизм АБК, стимулирует экспрессию в эпидерме *ltp*-гена, ответственного за синтез неспецифических липидпереносящих белков. Это, в свою очередь, является причиной увеличения количества мономеров, поступающих к месту синтеза кутина и увеличения толщины кутикулы, затрудняющей транспирацию. В-пятых, нарушение дыхания и окислительного фосфорилирования также может отрицательно влиять на водный обмен растений (рис. 105; Серегин И.В., Иванов В.Б., 2001). Кроме того, в ответ на металл-индуцированный водный стресс наблюдается суперпродукция пролина, обладающего осморегуляторным, антиоксидантным и стресс-протекторным действием (Кузнецов В.В., Шевякова Н.И., 1999).

Избыточные концентрации кадмия отрицательно влияют на газообмен растения. Так, по данным R.W. Kesk (1978), кадмий при концентрации порядка 1 мМ снижал поглощение кислорода корнями. По мнению R.J. Miller, J.E. Bittell и D.E. Коерре (1973), Cd^{2+} ингибирует транспорт электронов и протонов в митохондриях, что может вызвать нарушение функционирования электрон-транспортной цепи. С использованием меченой глюкозы авторами было показано, что Cd^{2+} существенно не влияет на гликолиз и пентозофосфатный путь, но значительно подавляет окисление сукцината в цикле Кребса. На этом основании они сделали вывод, что сукцинатдегидрогеназный комплекс – один из первичных участков, подверженных воздействию Cd^{2+} в митохондриях. Однако W. Mathys (1975)

показал ингибирующее влияние Cd^{2+} (in vitro и in vivo) на ключевые ферменты гликолиза и пентозофосфатного пути.

Кадмий непосредственно оказывает влияние на процесс окислительно-го фосфорилирования в митохондриях. Небольшие его количества вызывают разобщение окислительного фосфорилирования и активируют латентную АТФазу (Fluharty A.L., Sanadi D.K., 1963).

В опытах К. W. Reck (1978) через 2 ч. после обработки корней овса 1 мМ раствором кадмия дыхание и уровень АТФ снижались на 65 и 75 %, а поглощение калия – на 15 %. При концентрации кадмия 100 мкМ/л ингибировалось окисление НАДН в изолированных митохондриях кукурузы и на 50 % – окисление сукцината, малата, пирувата в результате нарушения транспорта электронов (Bittell J.E., Koeppel D.E., Miller R.J., 1974). По мнению R.C. Strickland и W.R. Chaney (1979), разобщение кадмием окислительного фосфорилирования – не единственная точка его приложения в митохондриях. Ими высказано предположение, это кадмий инактивирует ферменты, поставляющие субстраты для цикла ди- и трикарбонатных кислот.

И. В. Серегин и В. Б. Иванов (2001) в своем обстоятельном обзоре приводят убедительные данные отрицательного влияния избыточных концентраций кадмия на фотосинтетическую деятельность растений. В частности, ими отмечено снижение интенсивности фотосинтеза и биосинтеза пластидных пигментов. По их мнению, снижение интенсивности фотосинтеза связано с нарушением ультраструктуры хлоропластов, ингибированием синтеза хлорофилла, пластохинона и каротиноидов, нарушением транспорта электронов, ингибированием ферментов цикла Кальвина и недостатком CO_2 вследствие закрывания устьиц.



Рис. 105. Влияние Cd и Pb на фотосинтез, дыхание и водный обмен.

1) – показано только для кадмия; 2) – показано только для свинца;

⊖ – ингибирование, уменьшение; ⊕ – активация, увеличение;
ФдНАДФ⁺ оксидоредуктаза – ферредоксин НАДФ⁺ оксидоредуктаза.

Кадмий вызывает изменение липидного состава мембран тилакоидов, а также расширение тилакоидных мембран, что является результатом непосредственного влияния Cd^{2+} на развитие пластид. Типичным эффектом является уменьшение содержания хлорофилла, причем под действием кадмия содержание хлорофилла **б** снижается значительно больше, чем хлорофилла **а**. Кадмий в концентрации 10^{-3} - 10^{-5} М ингибирует биосинтез хлорофилла на уровне образования 5-аминолевуленовой кислоты, а также подавляет синтез протохлорофиллидредуктазы, но не оказывает влияния на ферменты, катализирующие синтез свободного протохлорофиллида из 5-аминолевуленовой кислоты. Уменьшение образования хлорофилла, вызванное кадмием, связано с его взаимодействием с сульфгидрильными группами протохлорофиллидредуктазы и с ферментами, участвующими в светозависимом синтезе 5-аминолевуленовой кислоты. Эти наблюдения позволяют допустить, что ингибирование синтеза хлорофилла может быть одной из первичных причин токсического действия кадмия на растения, и согласуются с более ранним сообщением о том, что кадмий снижает концентрацию хлорофилла раньше, чем проявляется его влияние на фотосинтез. Снижение содержания хлорофилла может быть не только результатом подавления процессов биосинтеза, но и деградации пигмента (Михальчук Ю.П., 1990).

Кроме подавления биосинтеза хлорофилла, кадмий влияет на световую фазу фотосинтеза. На изолированных хлоропластах, выделенных из листьев кукурузы, установлено ингибирующее действие кадмия на активность фотосистемы II (ФС II) в цепи выделения кислорода. Кадмий является ингибитором однородного участка ФС II в системе расщепления воды. Его действие направлено как на первичные доноры электронов, так и на реакционный центр ФС II. Влияние кадмия на активность ФС II подтверждается изменением спектров флуоресценции на разных стадиях развития зеленой окраски проростков ячменя. Кроме того, кадмий влияет на конформационное состояние мембран, что в свою очередь указывает на связь между структурной организацией тилакоидов и индуцированным кадмием изменением флуоресценции. Следовательно, вызванное кадмием ингибирование потока электронов в большей степени вызвано пертурбациями в мембранах тилакоидов, чем непосредственным воздействием на систему, расщепляющую воду. Кадмий препятствует стабилизации заряда в окислительной цепи ФС II, поскольку в присутствии кадмия несколько подавляется выделение кислорода (Roynet F., Lannoeye R., Barber J., 1981, 1984).

Как установили Н.А. Lucero, E.S. Andreo и R.H. Vallijos (1976), кадмий подавляет синтез АТФ – продукта световой стадии фотосинтеза.

Кадмий, воздействуя на структуру мембран тилакоидов, вызывает их дезорганизацию. Снимки выделенных из листьев хлоропластов, обработанных кадмием, полученные на электронном микроскопе, отражают значительные изменения по сравнению с контрольными растениями. На них обнаруживаются пластоглобулы, что доказывает высвобождение липидов из мембран тилакоидов и нарушение внутренней структуры гран. Следовательно, кадмий индуцирует деградацию липидов в мембранах тилакоидов (Baszynski T., Wajda L., Kroc M. и др., 1980).

Среди липидов, потеря которых вызывается обработкой кадмием и ведет к нарушению активности ФС II, особый интерес представляют фосфатидилхолин и фосфатидилглицерин. Первый связан с комплексом ФС II. Наличие интактного пула фосфатидилхолина во внутреннем слое мембран – непременное условие проявления максимальной активности ФС II. Фосфатидилглицерин, потеря которого из мембран тилакоидов происходит после обработки кадмием, является компонентом липидного комплекса ФС II и чрезвычайно важен для транспорта электронов. Ингибирование кадмием активности ФС II может быть связано с процессом дегградации липидов в мембранах тилакоидов и высвобождением жирных кислот. Ю.П. Мельничук (1990) допускает такую возможность, но считает более вероятной причиной снижения активности ФС II в хлоропластах растений, испытывающих кадмиевый токсикоз, структурные и функциональные изменения мембран тилакоидов и распад липидных комплексов ФС II (Мельничук Ю.П., 1990).

Снижение активности ФС II и нециклического фосфорилирования в хлоропластах растений, обработанных кадмием, уменьшает образование НАДН и АТР, что в свою очередь может быть причиной уменьшения фотосинтетической фиксации CO_2 . Однако не следует обходить вниманием и темновую стадию фотосинтеза. Подавление ионами кадмия фотосинтеза связано с нарушением ряда ферментативных процессов как световой, так и темновой фаз. Так, при концентрации 30-40 мкМ кадмия активность ферментов карбоангидразы и фосфоенолпируваткиназы ингибируется. Это происходит из-за антагонизма между кадмием и цинком.

Вследствие ингибирования карбоангидразы, а также при блокировании кадмием переноса CO_2 в участки карбоксилирования в хлоропластах, внутриклеточная концентрация CO_2 могла увеличиваться до уровня, вызывающего закрытие устьиц. Нельзя исключить и того, что закрытие устьиц могло происходить за счет увеличения концентрации CO_2 из-за усиления темнового фотодыхания, вызванного кадмием (Heath O.S., Mansfield T.A., Meidner H., 1965). По данным Т. Baszynski (1986), к кадмию более чувствительны темновые реакции в регенерационной фазе цикла Кальвина.

Все вышеперечисленные изменения метаболизма клеток под действием кадмия приводят к существенному изменению роста и развития растения.

Кадмий вызывает появление митотических нарушений, в т.ч. С-митозов, что может приводить к увеличению процента аномальных метафаз. Кроме влияния на длительность митоза и всего цикла, кадмий может вызвать нарушения в прохождении митоза и хромосомные aberrации. Cd^{2+} вызывает появление микроядер, хромосомных мостов, слипание хромосом и другие их повреждения. Ингибирование митозов возможно при прямом взаимодействии ионов кадмия с ДНК, а также может быть следствием взаимодействия их с сульфгидрильными группами белков, нарушения метаболизма клеток, работы аппарата Гольджи и других причин. Механизм ингибирующего действия этого элемента на деление клеток может быть различен (рис. 106; Серегин И.В., Иванов В.Б., 2001).

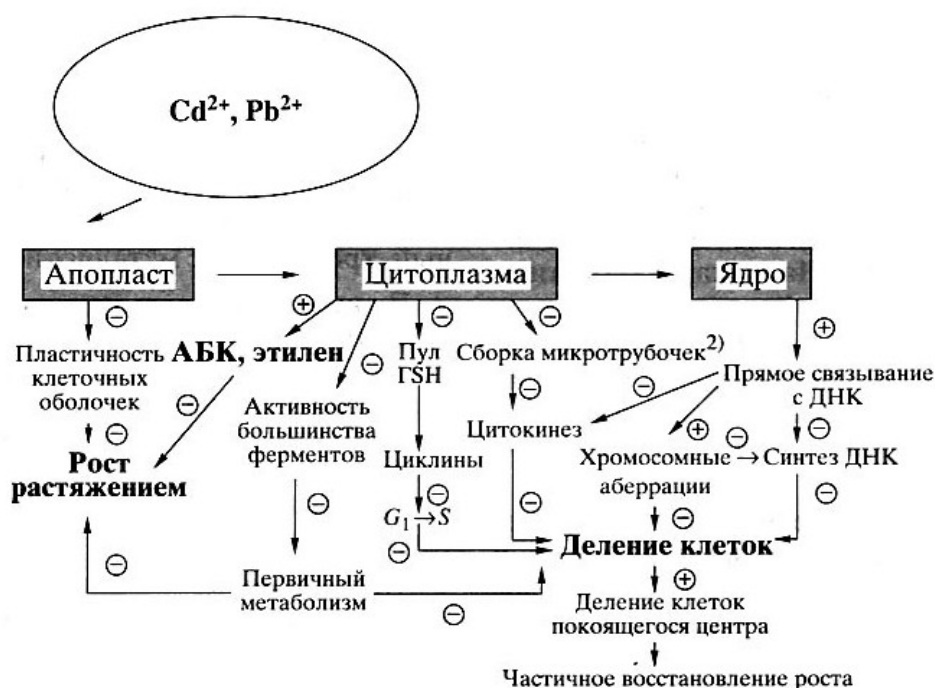


Рис. 106. Влияние Cd и Pb на деление и растяжение клеток. GSH-глутатион.

- 1) – показано только для кадмия; 2) – показано только для свинца;
 \ominus – ингибирование, уменьшение; \oplus – активация, увеличение;
 ФдНАДФ⁺ оксидоредуктаза – ферредоксин НАДФ⁺ оксидоредуктаза.

И.В. Серегин и В.Б. Иванов (2001) на основании скрупулезного анализа литературных данных пришли к выводу, что снижение скоростей как деления, так и растяжения клеток под действием тяжелых металлов происходит за счет разных механизмов: прямо связанных с ДНК, металл-индуцированных aberrаций, удлинения митотического цикла, нарушения формирования микротрубочек, снижения пластичности клеточных оболочек, а также уменьшения пула глутатиона.

Попадая в клетку, часть ионов кадмия связывается с низкомолекулярными белками или пептидами. В настоящее время из растений выделены небольшие богатые цистеином пептиды, способные связывать ионы кадмия через SH-группы. Так, в листьях табака основная масса поглощенного кадмия находилась в цитоплазме в комплексе с полипептидом с молекулярной массой 10000 Д и максимумом поглощения 255 нм (Wagner G.J., 1979).

Белок с молекулярной массой 13000 Д, связывающий кадмий, выделен из листьев, стеблей и корней сои. Этот белок синтезировался только в том случае, если в питательной среде присутствовал кадмий (Casterline J.L., Barnett N.M., 1977). Из растений риса был выделен белок, гомогенный при электрофорезе в полиакриламидном геле, с молекулярной массой 33000 Д, содержащий 12 мг кадмия на 1 г белка. Другими авторами из корней риса был выделен комплекс, богатый сульфгидрильными группами и кадмием, который имел молекулярную массу 5600 Д, содержал 44 % цистеина и 39 % глутаминовой кислоты; отношение кадмия к цистеину составляло 1.

Эти соединения образуют комплекс с кадмием, молекулярная масса которого равна примерно 3600 Д. Основная структура этих пептидов следующая: $[\gamma\text{-Глу-Цис}]_n\text{-Гли}$, $n=2-11$. Наличие $\gamma\text{-Глу}$ связи в этих пептидах свидетельствует о том, что они не синтезируются через мРНК. Металлотионеины (МТ), выделенные из млекопитающих, в отличие от фитохелатинов (ФХ), являются первичными генными продуктами (Бингам Ф.Т., 1993).

В экспериментах с культурой клеток *Rauvolfia serpentina* была замечена зависимость между числом $\gamma\text{-Глу-Цис}$ остатков и временем экспозиции культуры в присутствии кадмия. Непосредственно после добавления 200 мкМ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в среду клетки синтезировали только $[\text{Глу-Цис}]_2\text{-Гли}$. Фитохелатины с более длинной цепью синтезировались только после значительного лаг-периода. Одновременно с синтезом ФХ наблюдалось уменьшение пула клеточного глутатиона, из чего был сделан вывод о его участии в синтезе ФХ. При этом снижение содержания глутатиона сопровождалось некоторым увеличением активности как глутамилцистеинсинтетазы, глутатионсинтетазы и глутатионтрансферазы, так и АТФ-сульфуриказы. Увеличение активности ферментов синтеза глутатиона коррелировало с усилением экспрессии соответствующих генов, активность которых регулируется жасминовой кислотой. При ингибировании ферментов, ответственных за биосинтез глутатиона, скорость синтеза ФХ существенно снижалась (рис. 107; Серегин И.В., Иванов В.Б., 2001).

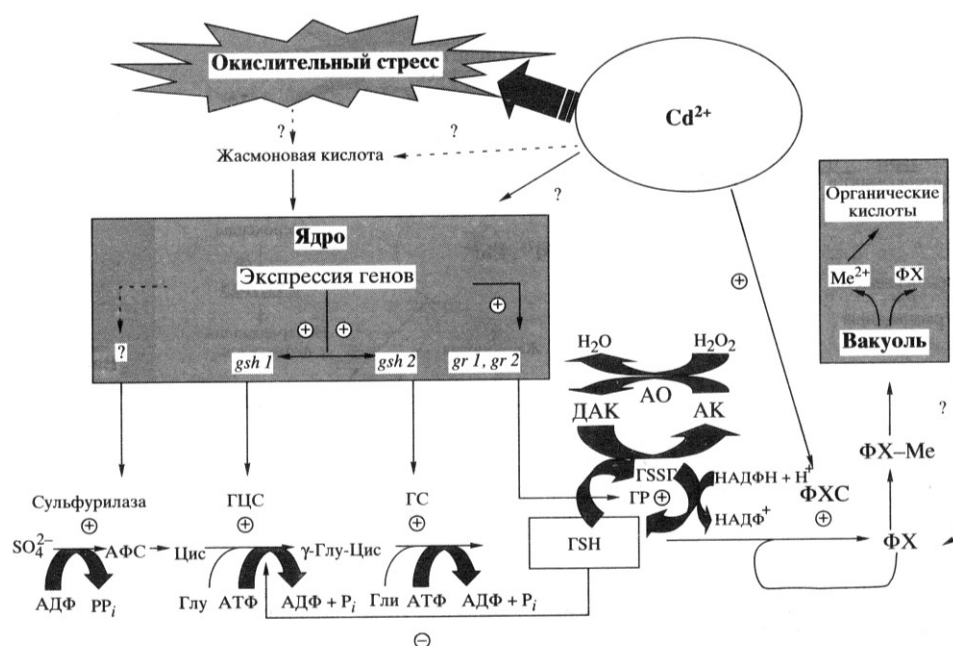


Рис. 107. Синтез фитохелатинов и его регуляция.

АК – аскорбиновая кислота; АО – аскорбатоксидаза; АФС – аденозин-5-фосфосульфат; ГР – глутатионредуктаза; ГС – глутатионсинтетаз; ГЦС – γ -глутамилцистеинсинтетаз; GSH – глутатион (восстановленный); GSSG – глутатион (окисленный); ДАК – дегидроаскорбиновая кислота; ФХС – фитохелатинсинтаза; ФХ – фитохелатины; ФХ-Ме – комплекс фитохелатинов с металлом. 1) – показано только для кадмия; 2) – показано только для свинца; \ominus – ингибирование, уменьшение; \oplus – активация, увеличение; ФдНАДФ⁺ оксидоредуктаза – ферредоксин НАДФ⁺ оксидоредуктаза.

В последнее время широко обсуждается роль ФХ растений. Одним из аспектов этой проблемы является участие этих соединений в гомеостазе и, в частности, в защите ферментов от токсичного действия ионов кадмия. Так, например кадмий в форме Cd-связывающего комплекса был в 10-100 раз менее токсичным для нитратредуктазы, чем та же концентрация этого элемента в форме нитрата (Tomsett A.V., Thurman D.A., 1988).

Помимо ФХ важную роль в детоксикации кадмия играют металлотионеины (МТ). В настоящее время выделено три типа МТ-подобных генов растений, продукты которых различаются по расположению остатков цистеина. Продукты генов I и II типа содержат два богатых цистеином N- и C-концевых домена, разделенных центральным доменом. Активное участие в защите клетки от токсического действия тяжелых металлов могут принимать также белки теплового шока (БТШ), синтез которых индуцируется под действием Cd^{2+} (Феник С.И., Трофимьяк Т.Б., Блюм Я.Б., 1995).

Таким образом, кадмий вызывает многочисленные и разнообразные изменения метаболических процессов. При сопоставлении этих результатов с полученными при изучении воздействия на растения самых разнообразных стрессоров, таких как высокие и низкие температуры, засоление, аноксия и другие, выявляются аналогичные изменения. На этом основании можно сделать вывод о том, что значительная часть эффектов металлов определяется развитием в клетках стрессовых реакций, возникающих в ответ на возможно вполне избирательное повреждение отдельных процессов, например, ингибирование ферментов, в состав активных центров которых входят SH-группы. В ответ на поступление металлов происходит активация различных систем защиты, направленных на поддержание гомеостаза. К таким системам относятся: 1) активация ферментов стресса (каталазы, пероксидазы, супероксиддисмутазы); 2) суперпродукция осмолитов в ответ на металл-индуцированный водный стресс; 3) изменение физико-химических свойств клеточных оболочек; 4) синтез полиаминов; 5) изменение гормонального баланса; 6) синтез металл-связывающих соединений и стрессовых белков (рис. 108; Серегин И.В., Иванов В.Б., 2001). Все эти защитные механизмы, функционирующие при стрессе, обеспечивают выживание организма и его адаптацию в изменившихся условиях окружающей среды. Многие из этих механизмов (1-5) являются неспецифическими и характерны для действия различных стресс-факторов.

Симптомы токсичности, вызываемые кадмием, варьируют в зависимости от вида растений. Наиболее общим показателем токсичности кадмия является хлороз листьев: снижается содержание хлорофилла, появляется пурпурная окраска; также наблюдается скручивание листьев и задержка роста. Так, рост ячменя подавляется на 50 % при выращивании на среде, содержащей 40 мкМ кадмия. У сои такая задержка роста наступила при концентрации кадмия 1 мкМ. При этой концентрации кадмия растения сои погибали через 3 недели, а значительное угнетение роста наблюдалось при более низких концентрациях: на 31, 65 и 89 % соответственно при концентрации раствора 10^{-12} , 10^{-10} и 10^{-8} М. Выращивание сои в течение 10 дней на питательном растворе с 1,35 мкМ раствором кадмия вызвало резкое замедление роста, хлороз и опадание листьев. У зерновых, выращиваемых в водной культуре, $1 \cdot 10^{-6}$ М раствор кадмия задерживал рост корней и надземной части, вызывал хлороз (Naguib D., Named A., Wakeel A., 1986).

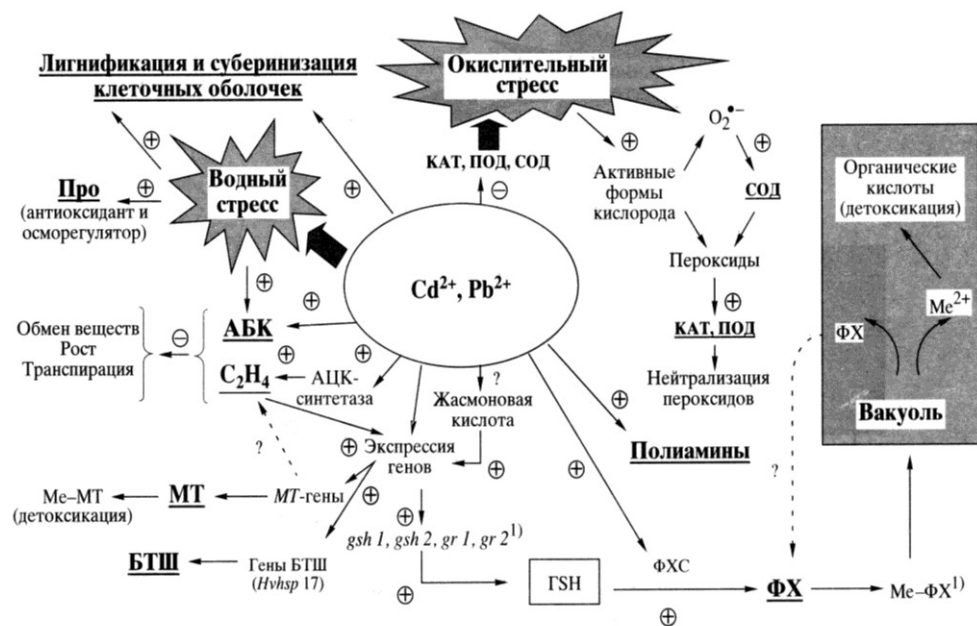


Рис. 108. Механизм клеточного ответа на токсическое действие Cd и Pb.

GSH – глутатион; КАТ – каталаза; МТ – металлотионеины; МТ-Ме – комплекс металлотионеинов с металлом; ПОД – пероксидаза; СОД – супероксиддисмутаза; ФХС – фитохелатинсинтаза; ФХ – фитохелатины; ФХ-Ме – комплекс фитохелатинов с металлом. 1) – показано только для кадмия; 2) – показано только для свинца; ⊖ – ингибирование, уменьшение; ⊕ – активация, увеличение; ФдНАДФ⁺ оксидоредуктаза – ферредоксин НАДФ⁺ оксидоредуктаза.

Содержание кадмия в организме животных и человека впервые определено А.И. Войнаром (1952). В его сообщении указывается, что кадмий присутствует в организмах различных видов рыб, амфибий, рептилий и позвоночных, включая человека. Больше всего он накапливается в почках и печени, причем с возрастом его количество уменьшается.

Баланс кадмия для условного человека (в мкг/сут.): поступление с пищей и водой 150, с воздухом <1, выделение с мочой 100, с фекалиями 50. Содержание этого элемента в пищевом рационе составляет ~200 мкг/сут. В пищевом рационе вегетарианца кадмия содержится около 100 мкг/сут., а при включении в рацион морских продуктов, мяса и круп – до 1 мг/сут. (Москалев Ю.И., 1985).

В геохимических провинциях содержание кадмия в растительных продуктах варьирует от единиц до десятков мкг/кг, редко достигая 100-180 мкг/кг. В отдельных продуктах, исследованных в нашей и ряде других стран обнаружены следующие концентрации кадмия: в зерновых – 28-95 мкг/кг, в горохе – 15-19, в картофеле – 12-50, в капусте – 2-26, во фруктах – 9-42, в растительном масле – 10-50, в сахаре – 5-31 мкг/кг. Наиболее высокие концентрации отмечены в грибах – 100-500 мкг/кг. По мнению К. Рейли (1985), концентрация кадмия в растениях имеет тенденцию к повышению, что очевидно связано с возрастающим загрязнением кадмием биосферы и увеличивающимся применением удобрений и пестицидов.

цидов, содержащих примесь кадмия. Показана четкая зависимость между содержанием кадмия в почве и его концентрацией в рисе, пшенице, овощах и других растительных продуктах. Так, в Японии концентрация кадмия в рисе, выращенном на типичных почвах (0,5 мг/кг), достигала 160 мкг/кг, а на почвах с содержанием кадмия 10 мг/кг, была в 5 раз выше – 780 мкг/кг (Алексеев С.В., Пивоваров Ю.П., 2001).

Особый интерес в этом плане представляют отмеченные в Японии случаи хронической интоксикации кадмием. В 1969 г. японский врач Тсухия сообщил об уникальном заболевании в одном из районов Японии, которое он назвал «итаи-итаи», что в дословном переводе означает «ай-ой». Как позже выяснилось, болезнь была вызвана местным рисом, в котором содержание кадмия достигало 600-1000 мкг/кг. Особенность заболевания «итаи-итаи» – хроническое прогрессирующее течение с деформацией скелета и потерей трудоспособности на поздних стадиях (Бушуева К.А., Ревич Б.А., Безпалько Л.Е. и др., 1992).

Период полувыведения кадмия из организма 13-40 лет. Смертельная доза кадмия для человека составляет 150 мг/кг массы тела. Считают, что основной механизм токсического действия кадмия – блокирование сульфгидрильных групп ферментов и антагонизм к цинку и, в меньшей степени, к кобальту и селену (Алексеев С.В., Пивоваров Ю.П., 2001).

При постоянном поступлении кадмий накапливается в организме и вызывает нарушения в обмене веществ, выражающиеся в том, что процессы распада начинают преобладать над процессами биосинтеза. Воздействие повышенных концентраций кадмия вызывает разрушение эритроцитов, нарушение работы почек, семенников, а также приводит к респираторным заболеваниям (эмфизема), гастриту, дисфункциям кишечника, анемии, размягчению костной ткани.

По данным В.Г. Минеева, А.И. Макаровой и Т.А. Тришиной (1981), в организм человека ежедневно с продуктами питания поступает 23-150 мкг кадмия при допустимой ФАО дозе 70 мкг. В настоящее время комитет ФАО, проанализировав последние исследования, предложил в качестве временной толерантной нормы 400-500 мг кадмия на человека в неделю.

Анализ пищевых продуктов из разных стран мира показал, что в некоторых районах доза потребления кадмия с основными продовольственными продуктами близка к временной допустимой недельной дозе. Это вызывает определенную тревогу, особенно в развивающихся странах, где острой проблемой является обеспечение населения сбалансированным питанием. Отмечается, что 80 % кадмия вводится в организм человека в основном с овощами. В странах Юго-Восточной Азии наибольшая часть кадмия поступает с рисом, удельный вес которого в пищевом балансе составляет 67 %.

Снижение токсического действия кадмия возможно за счет элементов-антагонистов. Наибольшее защитное действие при кадмиевой интоксикации оказывает повышенное содержание в рационе кальция (2,4 %), а также оптимальное сочетание белка и кальция, что возможно, например, введением в организм Са-ЭДТА. Этот факт объясняют конкурентной блокадой кальцием тауриновых конъюгатов желчных кислот, которые, вероятно, участвуют в процессе всасывания. Белки и аминокислоты, содержащие серу, стимулируют

образование легкорастворимых соединений и быстро выделяющихся из организма парных эфирных соединений, а сульфгидрильные группы белков могут непосредственно участвовать в их связывании. Таким образом, разнообразное сбалансированное питание приобретает значение фактора, повышающего устойчивость организма к воздействию таких химических реагентов, как тяжелые металлы (Ягодин Б.А., Виноградова С.Б., Говорина В.В., 1989).

Сегодня большинство ученых не относят кадмий к биомикроэлементам. Но не повторит ли этот элемент историю ванадия, селена, олова, фтора, долгое время считавшихся токсическими, а ныне отнесенных к категории необходимых? Ответ должны дать дальнейшие исследования. Надежда на это есть, ибо, как указывал К. Шварц (K. Schwarz, 1977): «Токсичность элемента не противоречит его биологической необходимости. Здравый смысл подсказывает, что даже самый токсичный элемент имеет узкое «концентрационное окно», внутри которого он становится необходимым».

4.4.19. Лантан

Сравнение лантана и лантаноидов со спортивной командой, возможно... «семе́йство лантаноидов» или «химические близнецы»: у лантана и его команды единая форма и, как у хоккеистов, у всех есть защитная амуниция. Всем им отпущено примерно поровну, но как и в спорте, в силу разных причин «способности» реализуются в не одинаковой мере: одни «играют» лучше, другие хуже... И конечно, у каждого члена этой команды свои излюбленные «финты» и «приемы» – ферромагнитность гадолиния, например. И по химическим свойствам лантаноиды все-таки не близнецы – иначе не удалось бы их разделить. Как в хорошей спортивной команде, они едины в главном и индивидуальны в частности. Что же касается числа участников, то в разных играх разное число игроков, 14 – в пределах нормы...

В.В. Станцо, 1977

4.4.19.1. Химия и история открытия лантана

Лантан – химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 57 и атомной массой 138,905; возглавляет ряд из 14 лантаноидов – редкоземельных элементов с порядковыми номерами 58–71. Природный лантан состоит из двух изотопов: ^{138}La и ^{139}La , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 0,09 и 99,91 %. Изотоп ^{138}La радиоактивен и имеет период полураспада $1,35 \cdot 10^{11}$ лет. Кроме того, известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 126–137, 140–143. Наибольший практический интерес представляют ^{131}La , ^{132}La , ^{134}La , ^{135}La , ^{137}La , ^{140}La , ^{141}La , ^{142}La и ^{143}La , имеющие период полураспада соответственно 59 мин, 4,8 ч, 6,67 мин, 19,5 ч, $6 \cdot 10^4$ лет, 40,272 ч, 3,93 ч, 92,5 мин и 14,23 мин (Калистратова В.С., 1990).

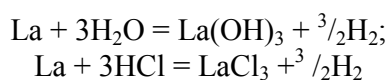
Электронная структура атома лантана: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 5f^0 6s^2$; атомный радиус 187,7, ковалентный – 169, ионный: La^{3+} – 122 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,10, по Оллреду 1,08; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 9,31, по Фрезе-Фишеру 10,43 (Эмсли Дж., 1993).

В 1803 г. 24-летний шведский химик Йенс Якоб Берцелиус со своим учителем Хезингером исследовал минерал, известный теперь под названием церита. В этом минерале была обнаружена открытая Ю. Гадолином в 1794 г. иттриевая земля и еще одна редкая земля, очень похожая на иттриевую. Ее назвали цериевой. Почти одновременно с И.Я. Берцелиусом цериевую землю открыл знаменитый немецкий химик Мартин Клапрот. В 1839 г. шведский химик К.Г. Мосандер выделил из цериевых земель желтую окись церия и лантановую землю, разделенную им в 1841 г. на белую окись лантана и красную землю, названную дидим, т. е. двойник. Название первого – лантан – было предложено И.Я. Берцелиусом. Оно происходит от греческого слова $\lambdaανθάνειν$, означающего «скрытый». Действительно, лантан, содержащийся в церите, ускользал от внимания химиков в течение 36 лет (Станцо В.В., 1977).

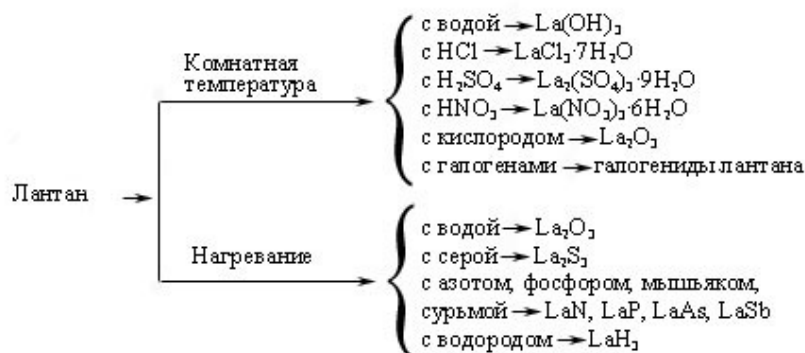
Металлический лантан впервые был получен по методу Ф. Велера восстановлением хлорида лантана LaCl_3 металлическим калием при нагревании. Гиллебранд, Нертон и Мутман получили металлический лантан электролизом расплавленного LaCl_3 .

Лантан – блестящий серебристо-белый металл с плотно упакованной кристаллической структурой типа плотнейшей гексагональной упаковки или с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой. В интервале между 152 и 352°C могут существовать обе аллотропные модификации. Лантан – тяжелый металл (плотность 6,18 г/см³ при 20°C), очень ковкий, тягучий (в чистом состоянии), тверже олова, обладает очень слабыми парамагнитными свойствами.

Металлический лантан при нагревании образует сплавы с серебром, медью, таллием, кальцием, магнием, цинком, кадмием, ртутью, алюминием, марганцем, железом, кобальтом, никелем, свинцом и оловом. С железом этот элемент образует пиррофорный сплав. Нормальный потенциал системы La/La^{3+} при температуре 25°C равен –2,52 В. Лантан является активным металлом, он разлагает воду при комнатной температуре, растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей и выделением водорода:



Металлический лантан хранят в бензоле, поскольку в сухом воздухе он покрывается слоем La_2O_3 , а во влажном воздухе превращается в $\text{La}(\text{OH})_3$. При комнатной температуре лантан взаимодействует с кислородом и галогенами, образуя La_2O_3 и LaX_3 (где $\text{X}=\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). При нагревании металлического лантана с водородом, серой, азотом, фосфором, мышьяком, сурьмой получают соответственно LaH_3 , La_2S_3 , LaN , LaP , LaAs , LaSb . Химическую активность лантана Р. Рипан и И. Четяну (1972) проиллюстрировали в виде следующей схемы:



4.4.19.2. Биогеохимия лантана

Содержание лантана в земной коре составляет $6,5 \cdot 10^{-4} \%$. Он встречается в виде фосфата, фторкарбоната, силиката и других соединений; в некоторых полиметаллических минералах, которые кроме редкоземельных металлов, содержат также кальций, иттрий, скандий, цирконий, гафний, торий, уран, барий, железо и другие элементы. Важнейшими минералами лантана являются: монацит $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Th}, \text{Ca} \dots)\text{PO}_4$, паризит $\text{Ca}(\text{La}, \text{Ce}, \dots)_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$, кордилит $\text{Ba}(\text{La}, \text{Ce} \dots)_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$, бастнезит $(\text{La}, \text{Ce})\text{CO}_3\text{F}$, синхизит $\text{Ca}(\text{La}, \text{Ce})(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$, ланханит $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr} \dots)_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, флюоцерит $(\text{La}, \text{Ce})\text{F}_3$, ортит, лессингит, ринколит и роуландит (Рипан Р., Четяну И., 1972).

Анализ распространенности лантана в породах земной коры показывает, что в кислых породах и глинистых отложениях его концентрации повышены, а в ультраосновных породах и известняках – понижены (табл. 70; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 70. Содержание лантана в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–1,8	Глины	30–90
Основные	2–27	Сланцы	34–50
Средние	30–70	Песчаники	17–40
Кислые	30–150	Известняки	4–10

По данным Н.Д. Bowen (1979), кларк лантана в почвах равен 40 мг/кг. Согласно сводке А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), содержание этого элемента в поверхностном слое подзолистых почв изменяется в пределах 34,4–49,8 мг/кг, черноземов 19,5–35,8, лесных почв – 17,9–72,0 мг/кг.

О.А. Самонова (1992) определила, что почвы горной тундры содержат лантана 63,5 мг/кг, дерново-подзолистые – 21,4, выщелоченные серые лесные – 33,5, черноземы – 15,0, сероземы, коричневые, луговые и аллювиальные – 22,0 мг/кг. Как следует из данных автора, почвообразовательные процессы приводят к дифференциации лантана по генетическим горизонтам (табл. 71).

Таблица 71. Содержание лантана в почвах Приволжской возвышенности

Род ландшафта, растительное сообщество	Почва	Горизонт	Глубина, см	рН водный	Гумус по Гюрину, %	Лантан	
						1*	2**
Элювиальный, липово-дубовый снытьево-осоковый лес	Темно-серая лесная глубокоглееватая суглинистая на покровных суглинках	A _д A ₁	5–12	5,9	10,08	35,8	0,3
		A ₁ A ₂	20–28	5,8	4,74	33,9	0,3
		A ₂ B	45–55	5,5	0,64	19,4	0,2
		BC _g	85–95	5,4	Не опр.	56,5	0,5
		C _g	130–140	6,6	«	115,5	1,0
Трансэлювиальный, липово-березовый снытьево-осоковый лес	Серая лесная супесчаная на песках	A _д A ₁	7–15	Не опр.		15,2	4,0
		A ₁ A ₂	35–45	«		15,8	4,1
		B	65–75	«		19,0	5,0
		C	100–110	«		3,8	1,0
Элювиальный, липово-дубовый купена-осоковый лес	Дерновая лесная супесчаная на элювии окремненных песчаников	A _д A ₁	2–10	5,8	3,67	5,7	0,7
		A ₁ C	12–20	5,4	0,72	7,6	0,9
		C	28–35	5,3	0,91	8,0	1,0
Трансаккумулятивный, клеверно-костровое сообщество	Чернозем оподзоленный суглинистый на делювиальных суглинках	A _д A ₁	10–20	5,2	5,95	24,8	0,8
		A ₂ B	30–40	5,7	0,94	26,2	0,9
		B ₁	50–60	5,7	0,76	34,3	1,1
		B ₂ C	90–100	6,0	Не опр.	31,8	1,0
		C	135–145	6,2	«	30,7	1,0
Супераквальный, вязово-ольховый подмаренниково-снытьевый лес	Пойменная слоистая дерново-глееватая супесчаная на песках	A _д A ₁	7–12	5,4	2,45	7,0	1,4
		C ₁	15–23	5,9	0,16	6,0	1,2
		[A ₁] [′]	30–40	5,7	2,28	25,6	5,2
		C ₂	75–85	5,9	0,60	13,0	2,6
		[A ₁] ^{′′}	87–95	5,2	9,72	31,9	6,5
	C ₃	100–110	5,8	0,31	4,9	1,0	

Примечание. 1* – мг/кг, 2** – коэффициент радиальной дифференциации)

В серых лесных почвах его дифференциация носит элювиально-иллювиальный характер. Относительное накопление в горизонтах В и ВС по сравнению с гумусово-элювиальными горизонтами связано с увеличением количества илистых частиц и, соответственно, сорбционной емкости горизонтов. Интересным представляется связь концентрации лантана в почвообразующей породе с таковой в почвенном профиле: его содержание в покровных суглинках в 30 раз выше, чем в песках, а в органогенных горизонтах развивающихся на них почв оно лишь в 2,4 раза больше, чем в первом случае. Это говорит о конвергирующей роли почвообразовательных процессов в формировании уровней концентрации лантана в границах одного типа почв, функционирующих на различных почвообразующих породах. В данном случае – серых лесных почв. Наиболее контрастно распределение лантана в пойменной слоистой дерново-глееватой почве. Максимальные его концентрации наблюдаются в гумусовых более тяже-

лых по гранулометрическому составу горизонтах, что позволяет предположить его участие в процессе сорбции и гумусонакопления (Самонова О.А., 1992). Однако подвижность лантана в кислой обстановке, а также способность образовывать подвижные органоминеральные комплексы, по мнению Д.И. Рябчикова и В.А. Рябухина (1966), приводит к отсутствию его накопления в органогенных горизонтах почв. Судя по данным О.А. Самоновой (1992), лантан в профилях дерновой лесной почвы и чернозема оподзоленного распределен относительно равномерно.

Незначительные количества лантана всегда находятся в гидросфере Земли. По данным Дж. Эмсли (1993), в поверхностных слоях вод Атлантического и Тихого океанов концентрация лантана составляет $(1,8-2,6) \cdot 10^{-10} \%$, а в глубинных слоях – $(3,8-6,9) \cdot 10^{-10} \%$.

Содержание лантана в растениях изменяется от 3 до 15000 мкг/кг сухой массы, а в лишайниках и мхах – от 400 до 3000. В злаковых травах содержится 170 мкг/кг, овощах – 0,4–2000, древесных растениях – 30–300, хвощах – 1–30, лишайниках и мхах – 13–150 мкг/кг сухой массы (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). По данным Г.Р. Озолия и Л.М. Кюньке (1978), большая часть этого элемента остается в корневой системе растений, содержание его в надземных органах не всегда даже удается определить общепринятыми методами анализа.

Долгое время считалось, что в тканях животных и растений лантан не содержится, однако применение таких особо чувствительных методов, как масс-спектрометрия, активационный анализ и рентгеновская флюоресценция, позволило обнаружить в них незначительное количество этого элемента. По данным В.А. Алексеенко (2000), мышечная ткань содержит лантана $0,4 \cdot 10^{-7} \%$, костная – $0,08 \cdot 10^{-4}$, зольная часть организма – $<1 \cdot 10^{-2} \%$.

Лантан не является абсолютно необходимым для жизни на Земле элементом, ни тем более «металлом смерти» – сильно действующим ядром. Сходство химических свойств лантана и кальция позволяет его ионам заменять катион Ca^{2+} во многих макромолекулярных системах. Лантан способен образовывать комплексные соединения с ДНК и РНК. Предполагается, что ион металла соединяется с тремя фосфатными группами нуклеотидных цепей, образуя, таким образом, плохо растворимые комплексы триад нуклеиновых кислот (Москалев Ю.И., 1985).

Экспериментальные данные свидетельствуют, что лантан связывается на наружной поверхности клетки, а имеющийся на ней кальций вытесняется лантаном внутрь клетки. В результате этого клетки реагируют на введение лантана, как на повышение концентрации кальция, например, увеличивается натяжение мышц, освобождаются вещества нейротрансмиттеры. Митохондрии печени способны к неэнергетическому и энергозависимому поглощению ионов лантана. При повышении концентрации катиона La^{3+} мембраны митохондрии повреждаются, сами органеллы подвергаются агрегации. Замена ионов кальция ионами лантана может изменить свойства и конфигурации молекул, что влияет на выполнение белками той или иной специфической функции (Верхова О.А., Сорока В.Р., 1980; Москалев Ю.И., 1985).

4.4.20. Литий

Когда-то давным-давно, в доисторические времена, происходил синтез элементов Вселенной. Несколько позже, но и тоже в неопределенно далеком прошлом или процессы формирования нашей планеты. На этой стадии литий проник более чем в 150 минералов, из них около 30 стали собственными минералами лития.

Г.Г. Диогенов, В.И. Штоляков, 1977

4.4.20.1. Химия и история открытия лития

Литий – химический элемент I группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 3 и атомной массой 6,941; щелочной металл. В природе встречаются два стабильных изотопа лития: ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$, относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 7,42 и 92,58 %.

Электронная структура атома лития: $1s^2 2s^1$; атомный радиус 152, ионный: Li^+ – 78, ковалентный – 123 пм; электроотрицательность: по Полингу 0,98, по Оллреду 0,97; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 1,30, по Клементи 1,28, по Фрезе-Фишеру 1,55 (Эмсли Дж., 1993).

Литий был третьим по счету щелочным металлом, обнаруженным в природе. В самом начале XVIII в. видный бразильский ученый и государственный деятель И. Андрада э Сильва совершил путешествие по Скандинавии. Будучи страстным минералогом, он рассчитывал пополнить свою коллекцию новыми образцами. Ему повезло – коллекция пополнилась двумя минералами, которым И. Андрада э Сильва дал названия «петалит» и «сподумен», он нашел их на острове Уто, принадлежавшем Швеции. «Сподумен» позже был обнаружен в других местах, а в существовании «петалита» минералоги сомневались, и лишь в 1817 г. его удалось найти на острове Уто вторично. Поэтому объектом внимания химиков-аналитиков первоначально был «сподумен». Его исследовал М. Клапрот и не обнаружил в нем ничего, кроме глинозема и кремнезема. Правда, суммарная масса выделенных компонентов на 9,5 % отличалась от массы исходного образца, но М. Клапрот не сумел объяснить причину столь значительной потери. Его соотечественник И. Непомук фон Фукс обнаружил, что щепотка сподумена окрашивает пламя горелки в красный цвет, однако ученый не придал этому значения, а лишь ограничился констатацией данного факта. Повторное обнаружение петалита привлекло интерес к этому минералу. Л. Воклен, помимо глинозема и кремнезема, обнаружил в нем содержание щелочи, но ошибочно отождествил ее с поташом (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Открытие лития принадлежит шведскому химику И.А. Арфведсону. Произошло это в 1817 г. При анализе минерала, найденного на острове Уто, он установил, что этот минерал – типичный алюмосиликат, и выяснил, сколько в нем кремния, алюминия и кислорода – на долю этих трех распространеннейших элементов приходилось 96 % массы минерала. Теперь оставалось выяснить химическую природу веществ, составляющих оставшиеся 4 %. Эти вещества, будучи отделенными от Si, Al и O₂ и растворенными в воде, при-

давали раствору щелочные свойства. На этом основании И.А. Арфведсон предложил, что в минерале есть некий щелочной металл. Одна из солей этого металла растворялась в воде в шесть раз лучше, чем аналогичные соли калия и натрия. А поскольку в то время были известны лишь два щелочных металла, ученый решил, что открыл новый элемент, подобный натрию и калию. С виду минерал, в котором нашли новый элемент, был камень как камень, и потому И. Берцелиус предложил И.А. Арфведсону назвать новый элемент литием. Тот, видимо, не стал спорить, ибо это название сохранилось до наших дней. В большинстве европейских языков, как и в латыни, элемент № 3 называется Lithium (Диогенов Г.Г., Штоляков В.И., 1977).

Сообщение об открытии лития в петалите И.А. Арфведсон опубликовал в печати в 1819 г. Но еще в апреле 1818 г. он обнаружил новый щелочной металл и в других природных источниках. Ему удалось разгадать загадку сподумена, оставленную М. Клапротом. В этом минерале оказалось действительно около 8 % лития. Немецкий химик К. Гмелин наблюдал, как соли лития окрашивают пламя горелки в красный цвет. Выделить чистый металлический литий оказалось под силу лишь Х. Дэви, это произошло в 1818 г. (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Литий отличается от других щелочных металлов наименьшими размерами атома и иона. Во всех известных соединениях он одновалентен. Минеральные кислоты энергично растворяют литий; он стоит первым в ряду напряжений, его нормальный электродный потенциал – 3,02 В. Литий соединяется с галогенами, образуя галогениды. При нагревании с серой он дает сульфид Li_2S , а с водородом – гидрид лития (Плющев В.Е., 1973). При взаимодействии с кислородом или при нагревании на воздухе литий образует окись Li_2O , в то время как другие щелочные металлы образуют пероксиды и надпероксиды. Перекись лития Li_2O_2 получается только косвенным путем. С водой этот элемент реагирует менее энергично, чем другие щелочные металлы, при этом образуются гидроксид LiOH и водород. Литий реагирует с азотом, образуя нитрид Li_3N . С фосфором он непосредственно не взаимодействует, но в специфических условиях могут быть получены фосфиды Li_3P , LiP , Li_2P_2 . Нагревание лития с углеродом приводит к получению карбида Li_2C_2 , с кремнием – силицида лития. Бинарные соединения лития – Li_2O , LiH , Li_3N , Li_2C_2 и LiCl , а также LiOH весьма реакционноспособны; при нагревании или плавлении они разрушают многие металлы, фосфор, кварц и другие материалы. Карбонат Li_2CO_3 , фторид LiF , фосфат Li_3PO_4 и другие соединения лития по условиям образования и свойствам близки к соответствующим производным магния и кальция. Литий образует многочисленные литийорганические соединения, что определяет его большую роль в органическом синтезе.

4.4.20.2. Биогеохимия лития

Кларк лития земной коры равен $6,5 \cdot 10^{-3}$ %, почвы – $3 \cdot 10^{-3}$ %, морской воды – $1,5 \cdot 10^{-5}$ %, растений – $1 \cdot 10^{-5}$ %, животных – $1 \cdot 10^{-4}$ % (Виноградов А.П., 1957).

Литий относится к группе рассеянных элементов (Вернадский В.И., 1940). Для него свойственно концентрирование в кислых магматических породах и осадочных алюмосиликатах (табл. 72; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 72. Содержание лития в магматических и осадочных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,5–5	Глины	60
Основные	6–20	Сланцы	50–75
Средние	20–28	Песчаники	10–40
Кислые	15–45	Известняки	5–20

В эндогенных процессах для лития характерны исключительная фторофильность и высокая хлорофильность – образование флюидов с фтором и хлором (Гинзбург А.И., 1967). Близость ионных радиусов Li^+ , Fe^{2+} и Mg^{2+} позволяет литию входить в решетки магнезиально-железистых силикатов – пироксенов и амфиболов. В гранитоидах он содержится в виде изоморфной примеси в слюдах. Только в пегматитах и в биосфере известно 28 самостоятельных редких минералов лития. Главные из них: сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, лепидолит $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_2\text{AlO}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$, петалит – минерал, в котором литий обнаружен впервые, $\text{LiAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, амблигонит $\text{LiAl}[\text{PO}_4](\text{F},\text{OH})$ и циннвальдит $\text{KLi}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$ (Перельман А.И., 1989). При выветривании лития сравнительно легко высвобождается из первичных минералов при окислении и в кислой среде и затем захватывается глинистыми минералами. В небольшой степени он фиксируется также в органическом веществе, поэтому содержание лития в почвах контролируется больше условиями почвообразования, нежели его начальными содержаниями в материнских породах.

Распространенность лития в поверхностном слое различных типов почв, как видно из данных А.П. Виноградова (1957), весьма однообразна (табл. 73). Среднее содержание лития колеблется от 34 мг/кг в красноземах до 42 мг/кг в сероземах. Наблюдается ясно выраженная закономерность увеличения валового содержания лития при зональном перемещении с севера на юг. Это объясняется переходом к почвам более тяжелого механического состава и меньшей их выщелачиваемостью (Охрименко М.Ф., Уяздовская О.С., 1970).

Таблица 73. Содержание лития в пахотном 0-20 см слое почв России и стран ближнего зарубежья

Почвы	Содержание лития, мг/кг	
	среднее	пределы колебаний
Подзолистые	34	17–60
Бурые лесные	36	25–56
Каштановые	37	31–48
Черноземы	40	36–46
Сероземы	42	23–53

Распределение лития в профиле почвы подчиняется общим тенденциям циркуляции почвенных растворов. Однако оно может быть и сильно неупорядоченным. Так, З.В. Пацукевич, М.И. Герасимова и Т.М. Дианова (1979) в профильном распределении элемента не обнаружили ни четкой элювиально-иллювиальной дифференциации, ни биогенного захвата даже в таких почвах, где есть все условия для этого: дерновых глубокооподзоленных с их резко выраженной текстурной дифференциацией профиля и черноземах с высоким содержанием гумуса. Очевидно лишь некоторое накопление лития в горизонте A_1B многих почв. По-видимому, для лития, элемента с ярко выраженными литофильными свойствами, биогенная аккумуляция, если она и есть, весьма незначительна, о чем свидетельствует низкое содержание его в растениях и малый коэффициент биологического поглощения 0,003-0,25 (Боровик–Романова Т.Ф., Белова Е.А., 1974).

По данным А.П. Виноградова (1957), содержание лития в подзолистых почвах изменяется параллельно распределению калия по почвенным горизонтам этих почв; серые лесные почвы по содержанию и распределению лития напоминают подзолистые; более глубокие горизонты несколько богаче этим элементом, чем лежащие выше. Во всех почвенных горизонтах черноземов содержание лития более или менее прямо пропорционально количеству калия, но лишь в общих чертах напоминает его распределение. В большинстве почв гумусовые горизонты содержат повышенное количество лития, однако верхние горизонты дерново-подзолистых почв тундры обеднены литием, а максимум его приходится на более глубокие горизонты.

А.М. Гриченко и Л.П. Головина (1962) считают, что валовое содержание лития в почвах зависит от их генезиса, особенностей почвообразовательного процесса и характера материнской породы. Горные почвы богаче литием, чем равнинные, что является следствием их меньшей выветренности и более сильного влияния коренных пород. В почвах сформированных на песчано-грубообломочных аллювиальных или моренных отложениях общий уровень содержания лития ниже, чем в почвах на кристаллических породах. Пониженное содержание этого элемента установлено для светлых песчаных почв, особенно если они образовались на ледниковых отложениях в условиях гумидного климата. В аридной климатической зоне литий вовлекается в восходящее движение почвенных растворов и может осаждаться в верхних горизонтах в составе легкорастворимых солей – хлоридов, сульфатов и боратов. Этими реакциями объясняется относительно высокое содержание его в солончаках, каштановых почвах и почвах прерий. Повышенные концентрации лития выявлены и в интразональных молодых почвах, развитых на аллювиальных отложениях. В начале почвообразовательного процесса литий более подвижен, затем он становится более консервативным из-за сильного связывания глинистыми минералами (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Согласно исследованиям З.В. Пацукевича, М.И. Герасимовой и Т.М. Диановой (1979), содержание лития в почве определяется их гумусированностью и гранулометрическим составом, а также величиной рН. Л.П. Головина (1964) связывает его накопление в солонцеватых и оподзоленных почвах с развитием в них иллювиальных горизонтов.

Необходимо отметить, что в отношении лития наиболее изученными являются почвы Северного Кавказа и Закавказья (Гюльяхмедов А.Н., Мугалинская Э.А., 1970; Шакури Б.К., 1976). В зависимости от термических, биоклиматических и орогеоморфологических условий, а также степени подверженности почв эрозионным процессам, в каждом вертикальном поясе выветривание и почвообразование на Северном Кавказе и в Закавказье протекают с различной интенсивностью. Совокупность указанных факторов способствует формированию местных или провинциальных особенностей почвенного покрова в системе вертикальной зональности. В горной зоне Северного Кавказа и Закавказья очень часто принос обломочного материала делювиальным и делювиально-пролювиальным путями нарушает ход, соотношение выветривания и почвообразования, в результате чего образуются не развитые почвы. Одновременно это приводит к образованию повышенной каменности почвенного профиля, обогащению его первичными, не полностью выветрелыми минералами и крупными фракциями. Все это способствует формированию маломощных скелетных почв. Здесь основными типами почв являются горно-луговые, горно-лесные коричневые, горные черноземы, горные каштановые. В предгорной равнинной части наиболее распространенными типами почв являются каштановые, сероземы и бурые почвы различной степени солонцеватости и засоления. В равнинной части Северного Кавказа преобладают черноземы, луговые и аллювиальные почвы.

По данным Б.К. Шакури (1976), валовое содержание лития по профилю горно-луговых дерновых почв рассматриваемого региона изменяется постепенно с максимальным накоплением его в верхних горизонтах – 72,2-72,8 мг/кг. В горно-луговых почвах содержание лития несколько больше кларкового значения для литосферы (65 мг/кг) и значительно превышает его среднее значение для почв (30 мг/кг). В горно-лесных коричневых почвах наблюдается тенденция к увеличению валового содержания лития в верхних горизонтах (65-68 мг/кг). С уменьшением содержания гумуса в профиле наблюдается плавное уменьшение его количества. Содержание лития в профиле горных каштановых почв по сравнению с другими типами почв значительно меньше – 38,6-42,4 мг/кг. Распределение его по профилю происходит плавно и заметной аккумуляции в каком-либо горизонте не наблюдается.

Как показали исследования А.Н. Гюльяхмедова и Э.А. Мугалинской (1970), бурые горно-лесные почвы Закавказья с признаками оподзоленности отличаются выщелачиванием лития из оподзоленного горизонта и накоплением его в иллювиальном горизонте. В лесной подстилке этих почв общее содержание этого элемента невелико. Валовые запасы лития в бурых горно-лесных почвах изменяется в пределах 13,5-57,1 мг/кг, черноземах сильно колеблется по генетическим горизонтам – от 30,0 до 77,6 мг/кг почвы. Минимальное количество лития отмечается в черноземах, взятых на целине на выровненных элементах рельефа.

Количество лития в профиле рассматриваемых почв меняется в зависимости от механического состава. Увеличение содержания лития наблюдается от песчаных горизонтов к глинистым. При рассмотрении аналитических данных по содержанию лития в каштановых почвах обращает на себя внимание большая равномерность его распределения по профилю. Валовое со-

держание лития в этих почвах колеблется в пределах 34,7-44,5 мг/кг, а в аллювиальных почвах – от 32,8 до 48,0 мг/кг почвы. Меньшим содержанием лития характеризуются верхние горизонты. Вниз по профилю наблюдается довольно заметное его увеличение. По всей вероятности, это объясняется легкой подвижностью лития и накоплением его в нижних горизонтах, обладающих более тяжелым механическим составом. Валовое содержание лития в луговых почвах изменяется в пределах от 3,7 до 57,4 мг/кг почвы. Для этих почв характерно в основном уменьшение содержания лития вниз по профилю (Гюльяхмедов А.Н., Мугалинская Э.А., 1970).

На основании обобщения и критического анализа литературы по литию мы выделяем 4 формы этого элемента в почвах: 1) литий почвенного раствора – часть лития почвы, находящаяся в почвенном растворе, в наибольшей степени подверженная внешнему воздействию и тесно связанная со всеми формами лития в почве; 2) литий обменный – часть лития почвы, расположенная на поверхности органоминеральных коллоидов, в основном способствующая достижению динамического равновесия элемента за счет процессов сорбции и десорбции, взаимодействуя с необменным литием; 3) литий необменный – часть лития почвы, находящаяся в структуре минералов и органоминеральных смектиновых комплексов, участвующая в формировании равновесной системы; 4) литий минерального скелета – часть лития почвы, обусловленная почвообразующими литийсодержащими первичными и вторичными минералами. Трансформация соединений лития представлена на рисунке 109.

Знание количественного содержания форм лития позволяет судить о состоянии элемента в почве. Вклад каждой из этих форм в валовые запасы лития почвы различен. Б.К. Шакури (1976) для характеристики обеспеченности растений литием наиболее важным считает содержание в почве водо- и кислотнo-растворимые формы элемента, т. е. литий почвенного раствора и литий обменный. По данным автора, содержание кислотнo-растворимого лития в верхнем, обогащенном гумусом, горизонте горно-луговых примитивных почв составляет 4,6 мг/кг, в горно-луговых дерновых – 7,8 мг/кг и в горно-луговых степных – 7,1 мг/кг. Содержание подвижных форм лития в почвах, подверженных эрозионному процессу, по сравнению с несмытыми разностями их, изменяется в значительной степени.

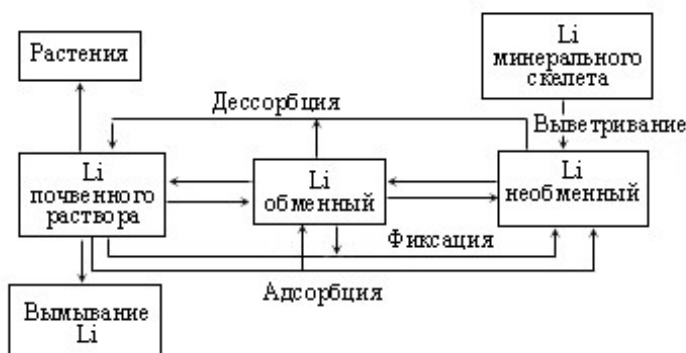


Рис. 109. Формы лития в почве и их трансформация

Среднесмытые разности всех подтипов горно-луговых почв содержат значительно меньше кислотно-растворимого лития, чем их несмытые аналоги. Потери лития здесь в среднем составляют 0,7 кг/га. Содержание водорастворимых форм лития в горно-луговых почвах меняется по профилю незначительно и заметной его аккумуляции в верхнем горизонте не происходит. Содержание этой формы лития в верхнем горизонте несмытых горно-луговых примитивных почв составляет 2,2 мг/кг, горно-луговых дерновых – 3,2 мг/кг. В полуметровом слое этих почв содержание водорастворимого лития соответственно составляет 1,9 и 3,2 мг/кг (Шакури Б.К., 1976).

Содержание солянокислотно-растворимого лития в профиле несмытых горно-лесных коричневых выщелоченных почв составляет 5,4-6,0 мг/кг почвы, для карбонатных разностей этих же почв 3,6-8,4 мг/кг. Наблюдается некоторая аккумуляция подвижного лития в верхних горизонтах профиля. В профиле горно-лесных коричневых выщелоченных почв изменения содержания лития незначительны. В профиле несмытых горно-луговых коричневых карбонатных почв эти изменения существенны. Причины сравнительно быстрого накопления кислотно-растворимого лития в верхнем горизонте горно-лесных коричневых почв объясняются тем, что в верхней части этих почв содержатся в большом количестве грубые органические остатки, не в полной мере способные удерживать и закреплять литий в условиях промывного режима. В связи с этим верхние горизонты отличаются высоким содержанием подвижного лития. На количество кислотно-растворимого лития в почве влияет содержание гумуса. Содержание водорастворимого лития по профилю колеблется в пределах 2,4-2,7 мг/кг почвы. Наблюдается незначительное колебание содержания лития и по горизонтам профиля. Переход лития из кислотно-растворимой формы в водорастворимую в нижних горизонтах профиля происходит интенсивнее, чем в верхних, и в процентном отношении составляет 50-52 %.

Содержание соединений углекислого кальция в почве способствует закреплению лития и тем самым препятствует переходу его в заметном количестве в кислотно-растворимую форму. При наличии большого количества карбонатных солей замедляется и переход лития, растворимого в соляной кислоте, в водорастворимую форму. Соединения карбонатов способствуют образованию углекислых солей лития, последние характеризуются плохой растворимостью.

Разности горно-лесных коричневых остепненных почв, подверженные эрозионным процессам, в верхнем горизонте содержат подвижного лития меньше, чем несмытые, что объясняется смывом плодородного верхнего слоя. Количество водорастворимого лития в этих почвах незначительно и оставляет 1/3 часть подвижных форм. По сравнению с несмытыми в среднесмытых разностях горно-лесных коричневых остепненных почвах подвижного лития теряется в среднем 0,36 кг/га, а в сильносмытых – 1,15 кг/га.

Для горных черноземов Кавказа характерно значительное изменение содержания кислотно-растворимого лития в профиле. В верхних горизонтах несмытых горных черноземов кислотно-растворимый литий присутствует в количестве 6,2-6,4 мг/кг почвы. В нижних горизонтах профиля оно значительно уменьшается. Так, в слое 30-70 см лития содержится уже 2,2-2,4 мг/кг почвы. Водорастворимые формы лития по всем горизонтам

распределены почти в равных количествах (2,0-2,3 мг/кг). Концентрация кислотно-растворимого лития в профиле происходит в основном в биологически активных (0-30 см) горизонтах. Это обстоятельство, на наш взгляд, связано, с одной стороны, с повышением содержания гумуса в указанных горизонтах, а с другой – с отсутствием в почве карбонатов кальция.

При рассмотрении аналитических данных по содержанию лития в каштановых почвах обращает на себя внимание большая равномерность его распределения по почвенному профилю. Количество подвижного лития в этих почвах варьирует от 3,9 до 6,9, водорастворимого – от 1,1 до 3,0 мг/кг почвы. Равномерное распределение всех изученных форм лития в каштановых почвах связано с их однородным механическим составом и наличием карбонатов.

Резюмируя вышеизложенное, отметим, что на содержание и распределение кислотно-растворимых форм лития, на их миграцию оказывают существенное влияние содержание гумуса, мощность профиля, количество карбонатов кальция. Значительные изменения претерпевают различные формы лития в верхних горизонтах профиля под влиянием эрозионных процессов, которые способствуют выносу его из верхнего горизонта и заметно уменьшают их содержание в этих слоях почвы.

В пойменно-луговых почвах содержание кислотно-растворимого лития колеблется в пределах 3,2-9,8, а водорастворимого – от 1,9 до 5,6 мг/кг. В этих почвах верхние горизонты характеризуются большим содержанием подвижного и водорастворимого лития, что связано с тяжелым гранулометрическим составом. Фиксации названных форм лития способствует наличие органического вещества в этих горизонтах. На распределение лития в данном типе почв оказывают влияние молодые пойменные отложения, наличие погребенных горизонтов, а также водный режим почвы (Шакури Б.К., 1976).

Литий входит в состав живых организмов. Первые указали на его присутствие в растениях К. Бунзен и А. Кирхгоф в 1873 г. У морских организмов способность накапливать литий выражена сильнее, чем у пресноводных и наземных. Концентраторами лития среди морских растений являются красные и бурые водоросли. Начало исследованиям по выяснению влияния лития на жизнедеятельность растений положил Дж.А. Велькер (J.A. Voelcker, 1900, 1901, 1904). Затем появляются работы К. Равена и А. Заморани (Ravenna C., Zamorani A., 1909), Л. Петри (Petri L., 1910), К. Равена и А. Мангини (Ravenna C., Mangini A., 1913), У.О. Робинсона, Л.А. Стейнконига и К.Ф. Миллера (Ribonson W.O., Steinkoenig L.A., Miller C.F., 1917).

В нашей стране изучению содержания лития в растениях и влияния его на их рост и развитие были посвящены работы П.А. Власюка (1937), Б.И. Бодункова (1939), В.И. Вернадского (1954), А.П. Виноградова (1957), В.М. Коровиной и Н.Н. Дампеля (1945), Д.Н. Иванова и В.С. Муратовой (1954), В.И. Образцовой (1947), А.М. Гриченко и Л.П. Головиной (1962; 1963), Л.А. Ездаковой (1961; 1964).

Наиболее полной была сводка Б.И. Бодункова (1939), составленная по материалам лаборатории биохимии АН СССР. В ней автор указывает, что произрастающие в Европейской части СССР и на Кавказе растения содержат литий в том или ином количестве, и выделяет ряд растений-концентраторов, в золе которых количество лития составляет

$4,0 \cdot 10^{-4}$ - $7,5 \cdot 10^{-3}$ %. Это преимущественно виды родов василистника и бодяка. А.П. Виноградовым (1957) была выделена группа растений (главным образом представители семейств лютиковых, пасленовых и солянки), которую он назвал литиевой флорой. Максимальное количество лития, которое он обнаружил в золе растений-концентраторов составляло $7,5 \cdot 10^{-3}$ %, а в живом веществе – $1,6 \cdot 10^{-4}$ %.

Д. Бертран (Bertrand D., 1952), в течение многих лет занимавшийся изучением содержания и локализации лития в растениях Франции, установил, что среднее количество этого элемента у двудольных – 1,33 мг/кг, у однодольных – 0,85 мг/кг сухого вещества. Он также выделяет ряд семейств растений, способных накапливать значительные количества лития. Это – пасленовые (7,96 мг/кг), лютиковые (2,44 мг/кг), гвоздичные (2,18 мг/кг), бурачниковые (1,85 мг/кг), фиалковые (2,58 мг/кг) и норичниковые (1,65 мг/кг сухого вещества).

На основании своих исследований Л.А. Ездакова (1961; 1964; 1966) предложила классифицировать растения по содержанию в них лития следующим образом:

I – литиелюбы – растения, которые для своего оптимального роста и развития нуждаются в литии. Они в свою очередь делятся на: 1) облигатные или селективные накопители, концентрирующие литий в любых условиях и предпочитающие места с повышенным его содержанием в почве (Solanaceae, Ranunculaceae). Содержание лития в них около 60 мг/кг сухого вещества. Большие количества лития обнаружены в растениях табака, баклажана, томата, картофеля; 2) факультативные концентраторы – мальвовые, маревые, которые накапливают литий только при высоком содержании его в почве.

II – не литиелюбы – растения, у которых литий выполняет функцию метаболически активного элемента. Растения этой группы подразделяются на: 1) индифферентные к литию (мята длиннолистная), некоторые из них (например, верблюжья колючка) содержат лития 20-45 мг/кг сухого вещества; 2) потребляющие литий в небольших количествах (4,8-7,9 мг/кг сухого вещества), но не избегающие обогащенных им мест (бобовые); 3) потребляющие литий в незначительных количествах и избегающие обогащенных им мест (губоцветные, злаковые).

Т.Ф. Боровик-Романова и Е.А. Белова (1974) рассчитали коэффициенты биологического поглощения лития по данным о его концентрациях в золе растений и верхнем слое почв. Для растений семейства Rosaceae с наиболее высоким средним содержанием лития этот показатель оказался равен 0,6, а для Polygonaceae – всего 0,04. Наибольшее его значение (0,8) было установлено для растений семейства Solanaceae, которые характеризуются самой высокой толерантностью к литию. Некоторые виды этого семейства, растущие в аридной климатической зоне, способны накапливать литий в количестве более 1000 мг/кг. Максимальное потребление лития установлено для растительных видов, произрастающих на солонцах, солончаках и других почвах с повышенным содержанием щелочных металлов. Так, в Средней Азии содержание лития в растениях произрастающих на почвах с сульфатным засолением и высоким содержанием элемента колеблется от

0,01 до 9000 мг/кг. При добавлении лития в почву его количество в растениях достигает 20 г/кг в пересчете на золу (Риш М.А., Ездакова Л.А., 1960).

Исследования М.Ф. Охрименко и Л.М. Кузьменко (1980) показали, что поступление лития зависит и от фазы роста и развития растения. Установлено, что в растениях томатов, баклажанов и картофеля наиболее интенсивно он поступает в начальные периоды вегетации растений (фаза всходов), когда его содержание в листьях почти в два раза превышает таковое в последующие периоды роста и развития. Имеются различия в содержании лития и в зависимости от исследуемого органа, ярусности. Так, в листьях картофеля содержание лития на порядок выше, чем в клубнях; нижние листья накапливают гораздо больше лития по сравнению с верхними.

Как видно из обзора Б.А. Ягодина, Г.А. Ступаковой и С.Б. Виноградовой (1989), данные разных авторов о распределении лития по органам растений довольно однозначны. Все исследователи обнаруживали максимальное количество лития в листьях, затем в убывающем порядке в корнях, стеблях и плодах. Особенно много лития накапливается в старых листьях. По фазам вегетации максимальное количество элемента отмечено у растений в фазу цветения.

Поступление лития в растения зависит, прежде всего, от содержания его подвижных форм в почве. В то же время следует отметить, что литий относится к элементам, имеющим барьер поглощения, т. е. даже при высоком содержании лития в субстрате количество его в растениях может быть сравнительно небольшими (Ковальский А.А., 1972).

Установлено, что в тканях растений из семейства пасленовых (картофель, томаты, перцы, баклажаны) литий находится в ионной, обменной, кислоторастворимой и труднорастворимой формах. При оптимальном обеспечении растений литием (2 мг/кг почвы, песка) он накапливается в основном в ионной и обменной формах, в то время как доля кислоторастворимой и труднорастворимой форм элемента увеличивается весьма незначительно (Охрименко М.Ф., Кузьменко Л.М., 1980).

Касаясь вопроса необходимости лития и его роли в жизни растений, мы приведем здесь мнение авторитетнейшего специалиста в данной области П.А. Власюка (1969): «Необходимо отметить, что роль лития в жизни растений и до настоящего времени остается пока еще невыясненной. Однако задача изучения применения литиевых отходов обогатительных фабрик и химической промышленности в сельском хозяйстве в связи с широким внедрением лития в промышленность становится все более актуальной. По-видимому, литию в сельском хозяйстве принадлежит большое будущее. Данные У.О. Робинсона, Л.А. Стейнконига, К.Ф. Миллера (Ribonson W.O., Steinkoenig L.A., Miller C.F., 1917), У.П. Хеддена (Headen W.P., 1921), Д. Бертрана (Bertrand D., 1949; 1952) и других исследователей позволяют предложить, что литий необходим всем растениям».

П.Л. Кабанова и В.В. Мясоедова (1974), обобщив материалы 58 исследователей, пришли к заключению, что стимулирующее воздействие лития на различные растения проявляется при его содержании в количестве 0,018-1,18 мг-экв./л, а угнетающие – 0,43-11,8 мг-экв./л.

Положительное влияние низких концентраций лития в питательном субстрате зафиксировано многими исследователями. Так, П.А. Власюк

(1969) отмечает повышение продуктивности кабачков, редиса и столовой свеклы в результате улучшения роста растений под воздействием лития. J.A. Voelcker (1904) констатирует положительное влияние слабых концентраций элемента при замачивании семян на их прорастание и рост пшеницы, ячменя, белой горчицы, гороха и клевера. G. Rivire и G. Bailhache (1914) наблюдали значительное улучшение роста и повышение урожая ячменя и сахарной свеклы при внесении литийсодержащих удобрений в почву. Опыты Л.А. Ездаковой (1966) свидетельствуют о том, что подкормка табака литием стимулирует рост растений, сокращает вегетационный период в среднем на 4-5 дней и повышает урожай листьев на 15 %.

Нами установлена положительная реакция растений риса на включение лития в питательную среду и высокая эффективность применения литиевых удобрений под эту культуру. Проведенные исследования позволили сделать приводимые ниже выводы (Шеуджен А.Х., Бондарева Т.Н., Аношенков В.В., Тхагапсу А.Ю., 2008).

Содержание лития в растениях риса находится в прямой зависимости от их обеспеченности этим микроэлементом. В значительно большем количестве литий присутствует в сухом веществе надземных вегетативных органов (0,38–0,64 мг/кг), чем в корнях (0,29–0,38 мг/кг), еще меньше его в зерне риса (0,12 мг/кг). Литий при внесении под рис на фоне модифицированной Шеудженом питательной среды Прянишникова увеличивает содержание одноименного элемента в надземных вегетативных органах, корнях и зерне соответственно на 0,47–2,48; 0,44–2,44 и 0,04–0,16 мг/кг. С повышением дозы внесенного лития увеличивается его накопление во всех органах растения.

Существует взаимосвязь между потреблением лития и калия растениями риса. Однако функции этих элементов в растительном организме не совпадают. Именно по этой причине попытка их взаимно заменить не устраняла негативного влияния недостатка калия в питательной среде. Вместе с тем, вероятно, существуют отдельные метаболические процессы, в которых литий и калий могут взаимозаменяться. Об этом свидетельствует небольшая компенсация негативных последствий дефицита калия у риса при введении в питательную среду лития в эквивалентных количествах.

Включение лития в питательную среду положительно сказывается на росте и развитии растений риса. Под влиянием микроэлемента в фазы кущения, выметывания и полной спелости зерна увеличиваются высота растений и длина корней соответственно на 3,2; 7,7; 7,8 см и 4,9; 2,9; 2,0 см. Литий оказывает позитивное воздействие на биосинтез органических соединений, что проявляется в большем накоплении сухого вещества в органах растений риса. В фазы кущения, выметывания, полной спелости зерна сухая масса надземных органов и корней опытных растений превышала контроль соответственно на 0,11; 0,24; 0,30 и 0,07; 0,17; 1,21 г.

Оптимизация питания риса литием создает благоприятные условия для фотосинтетической деятельности растений. Ассимиляционная поверхность растения в фазе кущения риса превышала контроль на 29,4 %, во время выметывания – на 11,4 %, в молочно-восковую спелость зерна – на 20,4 %; содержание хлорофилла *a* – на 0,94; 1,00; 0,05 мг/дм²; хлорофилла *b* – на 0,13; 0,09; 0,04 мг/дм² и каротиноидов – на 0,07; 0,05; 0,02 мг/дм² соответственно.

Потребление и утилизация элементов минерального питания растениями риса в значительной степени зависят от их обеспеченности литием. Содержание азота в надземных вегетативных органах и корнях опытных растений превышало контроль в фазу кущения соответственно на 0,35 и 0,17 %, выметывания – на 0,15 и 0,13 %, полной спелости зерна – на 0,10 и 0,07 % сухой массы. Обеспеченность растений литием влияла на количество азота в зерне, которое было выше, чем с растений, не получивших микроэлемент, на 0,07 %.

Литий способствовал более энергичному поглощению растениями фосфора в период вегетативного роста и интенсивной его аттракции при созревании. В фазы кущения и выметывания количество фосфора в надземных вегетативных органах опытных растений превышало контрольные растения. В фазу созревания у них отмечено более низкое по сравнению с контролем содержание данного элемента в соломе и более высокое – в зерне.

На протяжении всего вегетационного периода риса под влиянием лития наблюдается снижение содержания калия в органах растений. Литий, внесенный под рис на фоне модифицированной Шеудженом питательной среды Прянишникова, снижал количество калия в надземных вегетативных органах и корнях соответственно в фазу кущения на 0,07 и 0,08 %, выметывания – на 0,05 и 0,13 %, полной спелости зерна – на 0,07 и 0,03 % сухой массы. Содержание этого элемента в зерне риса под воздействием лития уменьшалось на 0,03 %.

Содержание водорастворимого лития на лугово-черноземных почвах в количестве 1,6 мг/кг является недостаточным для реализации потенциальной продуктивности районированных сортов риса, и под эту культуру требуется его дополнительное внесение. Включение лития в систему удобрения риса способствует увеличению урожайности зерна. Способы применения литиевого удобрения по своей эффективности располагаются в следующем убывающем порядке: обработка семян, некорневая подкормка растений в фазу кущения риса, некорневая подкормка растений в фазу выметывания. Прибавки урожайности зерна риса составили соответственно 5,3; 4,4; 1,7 ц/га. Рост урожайности происходил в результате увеличения густоты стояния растений (при обработке семян), числа продуктивных побегов, количества колосков в метелке, массы 1000 зерен и снижения пустозерности колосков.

Изучение действия литиевого удобрения выявило экологическую значимость его применения. Под влиянием оптимальных доз лития повышается эффективность использования минеральных удобрений в рисовом агроценозе. В зависимости от способа и срока применения микроудобрения хозяйственный вынос азота урожаем риса увеличивается на 2,6–35,2 кг/га, фосфора 1,6–12,1 кг/га, калия – на 2,7–29,4 кг/га. Литий способствовал повышению коэффициента использования рисом азота из удобрений на 0,7–8,3 %, фосфора на 0,6–7,4 %, калия – на 0,8–12,1 %.

Литиевое удобрение способствовало улучшению технологических показателей качества зерна риса, выражающееся в увеличении массы 1000 зерен на 0,4–1,9 г, стекловидности на 1,6–2,7 %, снижении пленчатости и трещиноватости на 0,1–0,5 % и 2,3–3,4 % соответственно. Наряду с улучшением технологических показателей качества зерна отмечается увеличение содержания в нем белка на 0,41–0,59 %.

Применение литиевого удобрения на посевах риса экономически выгодно. В зависимости от способа его внесения окупаемость затрат составляет 1,4–2,3 руб., условно чистый доход 337–1958 руб./га, норма рентабельности 43,9–131,7 %. Наибольший экономический эффект обеспечивает предпосевная обработка семян литием.

На лугово-черноземных почвах правобережья р. Кубань для более полной реализации потенциальных возможностей районированных сортов риса необходимо включать литий в систему удобрения. Применение литиевых удобрений под рис может быть осуществлено путем предпосевной обработки семян или некорневой подкормки растений в фазу кушения их водными растворами, содержащими соответственно 1,0 и 0,1 % д. в. Норма расхода рабочего раствора при обработке посевного материала 10 л/т семян, некорневой подкормке растений – 400 л/га. Эти агроприемы позволяют дополнительно получить соответственно 5,3 и 4,4 ц/га зерна.

Литий структурно не входит в состав каких-либо биологических соединений, однако он является активным регулятором метаболических процессов. Важнейшей стороной физиологической роли лития является его участие в метаболизме азотсодержащих веществ, в т. ч. белков и генетически связанных с ними нуклеиновых кислот (Охрименко М.Ф., Кузьменко Л.М., 1976). Литий оказывает влияние на содержание и гетерогенный состав белков и нуклеиновых кислот, ферментативную активность важнейших энзимов, связанных с белково-нуклеиновым обменом – глутаматдегидрогеназы, аминоксил-т-РНК-синтетазы, рибонуклеазы (Кузьменко Л.М., 1977). П.А. Власюк (1983) показал значение лития для протекания реакции белкового синтеза на предрибосомном этапе – ацилировании, а также для функционирования рибосомного аппарата. Существенным моментом является активация литием ферментов азотного обмена. Так, Н.В. Приходько и В.Ф. Нижко (1973) отмечают значительное повышение активности одного из ключевых ферментов восстановления нитратов – нитратредуктазы в 10-дневных проростках гороха под воздействием этого элемента. Аналогичные данные приведены в работе М.Ф. Охрименко и Л.М. Кузьменко (1976), которые установили значительное повышение под воздействием лития активности нитратредуктазы в листьях картофеля. Определенный интерес для выявления значения лития в метаболизме азотсодержащих соединений представляют данные В. Setlow и Р. Lowenstein (1967), которые показали, что ионы лития являются специфическими активаторами фермента аденилатдезаминазы, гидролизующего аденозинмонофосфорную кислоту с образованием инозинмонофосфата и аммиака. Авторы высказали предположение, что этот аммиак, как и аммиак, образующийся в результате редукции нитратов, используется на построение свободных протеиногенных и непротеиногенных аминокислот, аминов, алкалоидов, свободных нуклеотидов и других веществ азотистой природы, что может являться одним из возможных путей значительного повышения содержания общего азота в растениях.

Литий положительно влияет на структуру нуклеиновых кислот благодаря его способности образовывать с ними комплексные соединения. Способность лития к комплексообразованию установлена В.И. Ивановым

(1965). Он показал, что литий, нейтрализуя отрицательный заряд фосфатных групп ДНК, способствует стабилизации вторичной ее структуры. Как показали исследования А.И. Полетаева (1973), литий упорядочивает структуру транспортной РНК. Действуя стабилизирующим образом на структуру нуклеиновых кислот, он защищает их от гидролитического действия нуклеаз. Следовательно, одной из возможных причин влияния этого элемента на нуклеиновый обмен является его влияние на активность ферментов, связанных с распадом и синтезом нуклеиновых кислот. Физиологически оптимальные концентрации лития положительно влияют не только на структуру нуклеиновых кислот, но и на их синтез, особенно РНК (Охрименко М.Ф., Кузьменко Л.М., 1976).

Одной из важнейших специфических сторон физиологической роли лития является его способность регулировать биосинтез и накопление алкалоидов и их предшественников. Так, Л.А. Ездакова и Н.К. Осмоловская (1964) установили, что внесение лития в почву способствует повышению содержания никотина в листьях и корнях *Nicotiana tabacum*. Кроме этого, они доказали положительное действие определенных доз лития на синтез тропановых алкалоидов (атропина и гиосциамин) в листьях дурмана и тесную зависимость между содержанием указанных алкалоидов и их предшественников – аминокислот фенилаланина и орнитина. В пользу участия лития в биосинтезе алкалоидов свидетельствует также тот факт, что многие литиефилы из семейств Solanaceae и Ranunculaceae относятся к алкалоидоносным растениям. Алкалоидоносность характерна также для солянок (Сokolov A.B., 1952), многие представители которых также относятся к литиевой флоре. Л.А. Ездакова (1973) считает доказательством неразрывной связи с литием алкалоидоносности литиефилов тот факт, что в отсутствие лития количество алкалоидов в листьях, например, *Datura stramonium*, очень низкое и одинаково как в молодых так и в старых листьях.

Имеются сведения о положительной роли лития в углекислом обмене растений. М.Ф. Охрименко и О.С. Уяздовской (1970) установлено, что применение лития существенно активировало работу сахарозосинтетазы в направлении расщепления сахарозы и образования УДФГ (уридиндифосфатглюкоза) и АДФГ (аденозиндифосфатглюкоза). Под влиянием лития усиливается фосфорилитическое расщепление крахмала с участием фосфорилазы.

Исследованиями М.Ф. Охрименко (1980) установлено, что из всех клеточных структур гомогенатов листьев растений картофеля, томатов и перцев больше всего содержится лития в хлоропластах, и что он оказывает положительное влияние на их фотохимическую активность. Г. Майер (Majer H., 1930) восстанавливал активность катализирующей синтез хлорофиллов хлорофиллазы, утраченную в результате отмычки от электролитов, добавлением солей лития. В пользу влияния лития на ферментативные процессы свидетельствуют данные Л.П. Головиной (1964). В ее опытах этот элемент значительно повышал активность инвертазы в листьях сахарной свеклы, особенно в период накопления и миграции сахаров из листьев в корни.

П.А. Власюк (1969) установил, что литий положительно влияет на накопление в растениях аскорбиновой кислоты и способствует повышению интенсивности дыхания. М.Ф. Охрименко (1976), наряду с повышением ин-

тенсивности дыхания, констатирует изменение под воздействием лития и дыхательного коэффициента. Ею также установлено изменение содержания органических кислот и активности дегидрогеназ в растениях в зависимости от обеспеченности их литием. Как известно, эти процессы сопряжены непосредственно с интенсивностью дыхания. Так, сукцинатдегидрогеназа, входя в состав сукцинатоксидазной системы, является необходимым компонентом электрон-транспортной цепи дыхания – центра, в котором скрещиваются и увязываются в единое целое различные звенья обмена веществ, в т. ч. процессы обмена углеводов и азотистых соединений клетки.

Ион лития имеет наименьший радиус среди всех щелочных металлов, однако в результате сильной гидратации радиус его увеличивается (Кларксон Д.Т., 1978). Поглощение таких гидратированных ионов ведет к увеличению количества свободной и связанной воды в клетках растений. Под влиянием сильно гидратированного иона лития изменяются коллоидно-химические свойства протоплазмы, повышается водоудерживающая способность внутриклеточной жидкости, возрастает засухо- и жароустойчивость (Гришина Е.Н., 1974; Ездакова Л.А., 1983).

Как свидетельствуют Б.А. Ягодин, Г.А. Ступакова и С.Б. Виноградова (1989), ионы лития оказывают влияние на поглощение корнями кальция, натрия, калия, магния и других катионов. Так, Н. Frerking (1915) установил антагонизм между литием и кальцием. П.М. Власюк (1969) показал синергизм между азотом и литием. Им же установлены наличие синергизма между литием и цинком и тенденции к антагонизму между литием и молибденом. Явления антагонизма выявлены между марганцем и литием, между литием и магнием. Избыток лития нарушает баланс между натрием и калием (Франке Э., 1978). По данным Л.П. Головиной (1964), под воздействием лития происходит некоторое накопление в корнях свеклы фосфора и калия. В период интенсивного сахаронакопления литий способствует повышению поступления кальция в корни сахарной свеклы (120-161 % против 100 % на контроле).

Представляют интерес данные о повышении устойчивости растений к болезням под влиянием лития. Впервые Н.И. Вавилов (1919) обнаружил снижение восприимчивости пшеницы к ложной мучнистой росе при наличии в почве 0,003 % лития. В 1959 г. В.М. Горленко сообщил, что внесение в почву небольших количеств лития повышает устойчивость пшеницы к мучнистой росе, хотя рост мицелия и прорастание конидий гриба при этом не прекращается. Автор на основании этого пришел к выводу, что литий не действует непосредственно на гриб, а изменяет обмен веществ растения-хозяина.

Возрастание концентраций лития в почвах токсично для некоторых видов растений. Цитрусовые наиболее чувствительны к избытку этого элемента. Токсические повреждения у них происходят при содержании лития в листьях 140-220 мг/кг. Пороговые концентрации лития в растениях весьма изменчивы, и токсические эффекты от умеренных до тяжелых у цитрусовых отмечались даже при его содержании в листьях в количестве 4-40 мг/кг (Gough L.P., Shacklette H.T., Case A.A., 1979). На почвах с высоким уровнем содержания лития у кукурузы наблюдались повреждения кончиков корней, некротические пятна в межсосудистых тканях листьев и другие неспецифические симптомы (Angino E.E., Cannon H.L., Hambidge K.M., и др., 1974).

Повышение содержания лития в питательной среде приводит у большинства двудольных растений к срастанию семядолей, чашелистиков, возникновению разнообразной формы лепестков и репродуктивных органов (Ягодин Б.А., Ступакова Г.А., Виноградова С.Б., 1989). Тератологические изменения у растений под воздействием токсического действия этого элемента, по мнению Т.А. Даниловой (1961), являются следствием нарушения ритма деления клеток при заложении и развитии органов.

Следы лития встречаются во всех тканях и органах человека и животных. В организме человека содержится около 70 мг лития – 10^{-4} %. Ежедневно с пищей и водой в организм человека поступает 2 мг лития, с мочой и калом выделяется соответственно 0,8 и 1,2 мг. Небольшое количество лития теряется с волосами, ногтями и потом. Биологический период полувыведения лития из организма считают равным 2 сут. Пищевой рацион, в состав которого входит черный хлеб, содержит этого элемента на 50 % больше, чем рацион с белым хлебом. Как у животных, так и у человека соли лития быстро всасываются в кровь и сравнительно равномерно распределяются в организме. В печени человека лития содержится 4 мг/кг свежей ткани, а в крови – 19 мкг/л. При этом в плазме крови лития содержится в 3,7 раз больше, чем в эритроцитах (Войнар А.И., 1960).

На уровне клеточных мембран ионы лития конкурируют с ионами натрия при проникновении в клетки. Замещение ионов натрия в клетках ионами лития связано с большей ковалентностью соединений лития, вследствие чего они лучше растворяются в фосфолипидах. Всасываясь из желудочно-кишечного тракта, ионы лития накапливаются в крови. Установлено положительное влияние лития на больных маниакальной депрессией. Когда концентрация ионов лития достигает 0,6 м М/л и выше, происходит снижение эмоциональной напряженности и ослабление маниакального возбуждения. Вместе с тем, содержание ионов лития в плазме крови необходимо строго контролировать в тех случаях, когда концентрация этих ионов превышает 1,6 м М/л, при котором возможны отрицательные явления (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000).

4.4.21. Лютеций

Лютеций – последний лантаноид, самый тяжелый (плотность 9,849 г/см³), самый тугоплавкий (температура плавления 1700±50°C), самый, пожалуй, труднодоступный и один из самых дорогих: 12 тыс. рублей за килограмм – цена 1970 г.... Из соединений элемента № 71 выделяется, пожалуй, лишь его трифторид – как наименее тугоплавкое соединение из всех трифторидов редкоземельных элементов.

В.В. Станцо, 1977

4.4.21.1. Химия и история открытия лютеция

Лютеций – химический элемент с порядковым номером 71 и атомной массой 174,97; редкоземельный металл; относится к лантаноидам. Природный лютеций состоит из двух изотопов: ¹⁷⁵Lu и ¹⁷⁶Lu, относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 97,5 и

2,5 %. Последний β -радиоактивен и имеет период полураспада $2,2 \cdot 10^{10}$ лет. Известны радиоактивные изотопы лютетия с массовыми числами 155-174, 177-180. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{169}Lu , ^{170}Lu , ^{171}Lu , ^{172}Lu , ^{173}Lu , $^{174\text{m}}\text{Lu}$, ^{174}Lu , $^{176\text{m}}\text{Lu}$, $^{177\text{m}}\text{Lu}$, ^{177}Lu , $^{178\text{m}}\text{Lu}$, ^{178}Lu и ^{179}Lu , имеющих период полураспада соответственно 34,06 ч, 2 сут., 8,22 сут., 6,7 сут., 1,37 г., 142 сут., 3,31 г., 3,68 ч, 160,9 сут., 6,71 сут., 22,7 мин, 28,4 мин и 4,59 г. (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома лютетия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$; атомный радиус 173,4, ионный: Lu^{3+} – 85, ковалентный – 156 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,27; по Оллреду 1,14; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,00, по Клементи 8,80, по Фрезе-Фишеру 12,68 (Эмсли Дж., 1993).

Лютеций открыт в 1907 г. французским химиком Ж. Урбэном и независимо Ч. Джеймсом в Университете Нью-Гемпшира (США). Название происходит от латинского слова *lutetia* – Париж. В.В. Станцо (1977) в своем увлекательном очерке так описывает хронологию открытия этого элемента.

А это старушка, седая и строгая,
Которая доит корову безрогую,
Лягнувшую старого пса без хвоста,
Который за шиворот треплет кога,
Который пугает и ловит синицу,
Которая часто ворует пшеницу,
Которая в темном чулане хранится,
В доме,
Который построил Джек...

Эти детские стихи приходят на память, когда пытаешься коротко пересказать историю открытия элемента № 71 – лютетия. Судите сами: новая редкоземельная окись – лютетия – выделена Жоржем Урбэном в 1907 г. из иттербиевой земли, которая в 1878 г. выделена Ж. Мариньяком из эрбиевой земли, которая в 1843 г. выделена К. Мосандером из иттриевой земли, которая открыта А.Г. Экебергом в 1797 г. в минерале гадолините.

Название нового элемента Ж. Урбэн произвел от *Lutelia* – старинного латинского названия столицы Франции Парижа. Приоритет Урбэна оспаривал Ауэр фон Вельсбах, который открыл элемент № 71 несколькими месяцами позже и назвал его кассиопеем. В 1914 г. Международная комиссия по атомным массам вынесла решение именовать элемент все-таки лютетием, но еще много лет и литературе, особенно немецкой, фигурировало название «кассиопей».

Лютеций один из наиболее редких лантаноидов; очень твердый и очень тяжелый металл. В полном соответствии с правилом лантаноидного сжатия его атом имеет наименьший среди всех лантаноидов объем, а ион Lu^{3+} – минимальный радиус. По остальным же характеристикам и свойствам лютеций мало отличается от других лантаноидов.

4.4.21.2. Биогеохимия лютетия

Кларк лютетия земной коры равен $0,51 \cdot 10^{-4}$ % (Эмсли Дж., 1993). Как следует из сводки Ю.А. Большакова (1976), этот элемент присутствует во многих породах земной коры и других природных объектах (табл. 74).

Таблица 74. Среднее содержание лютеция в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Со-дер-жание	Тип материала	Со-дер-жание
Хондриты (бронзовые и гиперстеновые)	0,035	Толейты островных дуг	0,36
Силикатная фаза хондритов	0,044	Толейты континентальные	0,4
Лерцолиты всех районов	0,1	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	0,36
Гарцбургиты срединно-океанических хребтов	0,019	Щелочные базальты	0,3
Эклогиты	0,21	Кимберлиты	0,23
Толейты океанические	0,49	Базальты континентальные	0,42
Толейты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	0,55	Андезиты островных дуг	0,3
Толейты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	0,39	Дациты островных дуг	0,45
Глины платформ	0,45	Риолиты	0,72
Пески платформ	0,18	Средние породы с $SiO_2 < 60\%$	0,48
Карбонаты платформ	0,1	Гранитоиды с 60-70% SiO_2	0,54
Глины геосинклинали	0,4	Граниты с $SiO_2 > 70\%$	0,78
Пески геосинклинали	0,22	Среднее для 18 докембрийских формаций	0,23
Карбонаты геосинклинали	0,1	Морская вода периферии океана*	2,37
Осадочные породы платформ	0,28	Морская вода открытого океана*	1,54
Граувакки и метапесчаники докембрия	0,37		

* Данные по морской воде в $n \cdot 10^{-7}$ г/т

По данным А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989) по концентрации лютеция каких-либо заметных различий между магматическими и осадочными горными породами не обнаружено (табл. 75).

Таблица 75. Содержание лютеция в главных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1-0,5	Глины	0,7
Основные	0,2-0,6	Сланцы	0,2-0,8
Средние	0,6-2,0	Песчаники	0,8-1,2
Кислые	0,5-1,2	Известняки	0,2

В почвах мира в среднем лютеция содержится 0,3-0,4 мг/кг. Не установлено различий по содержанию этого элемента между различными типами почв. Так, содержание лютеция в подзолистых почвах колеблется в пределах 0,43-0,51 и в среднем составляет 0,48 мг/кг, черноземах – соответственно 0,19-0,41 и 0,31 мг/кг, лесных почвах – 0,10-0,72 и 0,40 мг/кг (Naidenov M., Travesi A., 1977).

Несмотря на относительно высокое содержание лютеция в земной коре, в растениях его количество невелико – 0,01-60 мкг/кг сухой массы. Это

объясняет низкое содержание его и в животных тканях. Растения являются барьером для перехода этого элемента из почвы в организм животных.

Миграция лютеция по биологическим цепям изучена крайне слабо. Показано, что среди растений особой способностью к его накоплению обладают мхи, лишайники и орешник, черника, мятлик и береза.

Лютеций найден в золе листьев некоторых видов папоротников, хвощей, в биомассе некоторых кормовых и злаковых растений. Небольшое количество лютеция содержится в скелетах рыб, найденных на дне океана (Москалев Ю.И., 1985; 1990; Сергеев А.Т., 1993).

По данным И.Я. Василенко (1990), коэффициент резорбции лютеция из желудочно-кишечного тракта человека равен $3 \cdot 10^{-4}$. Максимальное содержание изотопа ^{177}Lu в скелете животных составляет 67,6 %, в печени и выделениях с калом – 10,0 % всосавшегося в организм.

4.4.22. Мышьяк

Природные мышьяковосернистые соединения реальгар и аурипигмент упоминаются уже у Аристотеля и его ученика Теофраста под названиями σανδαράχη (сандарах) и ἀρσενίχον. Название auripigmentum, указывающее на золотисто-желтую окраску минерала, встречается впервые у Плиния.

Г. Реми, 1972

4.4.22.1. Химия и история открытия мышьяка

Мышьяк – химический элемент V группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 33 и атомной массой 74,9216; кристаллы серо-стального цвета. Элемент состоит из одного устойчивого изотопа ^{75}As . Искусственно получены три радиоактивных изотопа мышьяка: ^{73}As , ^{74}As и ^{76}As с периодом полураспада соответственно 80,3 сут., 17,78 сут. и 26,3 ч.

Электронная структура атома мышьяка: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$; атомный радиус 125, ковалентный – 121, вандерваальсов – 200, ионный: As^{3+} – 69, As^{5+} – 46 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,18, по Олпреду 2,20; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 6,30, по Клементи 7,45, по Фрезе-Фишеру 8,98 (Эмсли Дж., 1993).

Соединения мышьяка, а именно его сульфиды As_2S_3 – аурипигмент и As_4S_4 – реальгар, или сандарах, были известны народам древнего мира. Аурипигмент был известен также под названием «арсеник». Плиний Старший и Диоскорид (I в. н. э.) отмечали ядовитость этих веществ. Диоскорид упоминал о прокаливании арсеника с целью получения белого мышьяка – оксида. В отрывочных записях Зозимоса, относящихся к III-IV вв. н. э., есть упоминание о металлическом мышьяке. У греческого писателя Олимпиодоруса (V в. н. э.) описано изготовление белого мышьяка обжигом сульфида. В VIII в. арабский алхимик Гебер получил трехокись мышьяка.

В средние века люди начали сталкиваться с трехокисью мышьяка при переработке мышьяксодержащих руд, и белый дым газообразного As_2O_3 получил название рудного дыма. Получение свободного металлического мышьяка

ка приписывают немецкому алхимику Альберту фон Больштедту и относят примерно к 1250 г., хотя греческие и арабские химики бесспорно получали мышьяк (нагреванием его трюоксида с органическими веществами) раньше А. Больштедта. В сознании многих слова «яд» и «мышьяк» идентичны. Так уже сложилось исторически. Известны рассказы о ядах Клеопатры. В Риме славились яды Локусты. Обычным орудием устранения политических и прочих противников яд был также и в средневековых итальянских республиках. В Венеции, например, при дворе держали специалистов-отравителей. И главным компонентом почти всех ядов был мышьяк. В России закон, запрещающий отпускать частным лицам «купоросное и янтарное масло, крепкую водку, мышьяк и цицибуху», был издан еще в царствование Анны Иоанновны – в 1733 г. Закон был чрезвычайно строг и гласил: «Кто впредь тем мышьяком и прочими вышеозначенными материалами торговать станут и с тем пойманы или на кого донесено будет, тем и учинено будет жестокое наказание и сосланы имеют в ссылку без всякой пощады, тож учено будет и тем, которые мимо аптек и ратуш у кого покупать будут. А ежели кто, купя таковые ядовитые материалы, чинить будет повреждение людям, таковые по розыску не токмо истязаны, но и смертию казнены будут, смотря по важности дела неотменно» (Белостоцкий В.М., Гольдерман М.Д., 1977).

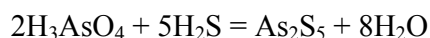
Аква Тофана – название яда, который в конце XVII в. наделал много шума в Италии. Сицилианка Тофана, бежавшая в Неаполь из Палермо, продавала женщинам, желавшим ускорить смерть своих мужей, бутылочки с портретом святого Николая. В бутылочках была жидкость без запаха, вкуса и цвета. Пяти-шести капель ее было достаточно, чтобы умертвить человека; смерть наступала медленно и безболезненно. Просто человек постепенно утрачивал силы и аппетит, его постоянно мучила жажда. Среди прочих этим ядом был отравлен папа Климент XIV. Aqua Tofana – вода Тофаны, по мнению специалистов, представляла собой не что иное, как водный раствор мышьяковой кислоты с добавкой травы *Herba Cymbalariae*.

В 1773 г. было доказано, что белый мышьяк – это «земля», окислительный мышьяк. В 1760 г. француз Луи Клод Каде получил первое органическое соединение мышьяка, известное как жидкость Каде или окислительный «какодила»; формула этого вещества $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$. В 1775 г. Карл Вильгельм Шееле получил мышьяковистую кислоту и мышьяковистый водород. В 1789 г. Антуан Лоран Лавуазье признал мышьяк самостоятельным химическим элементом (Белостоцкий В.М., Гольдерман М.Д., 1977).

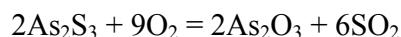
Название *arsenicum* встречается уже у Аристотеля; оно произведено от греческого слова *arsen* – сильный, мужественный и служило для обозначения соединений мышьяка (по сильному действию на организм). В России окислительный мышьяк издавна использовали для уничтожения мышей и крыс. Отсюда и пошло русское название мышьяка, которое происходит от двух слов: «мышь» и «яд». Символ элемента As произошел от латинского названия арсеникум (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Занимая место во второй половине больших периодов в нечетном ряду V группы периодической системы Д.И. Менделеева, мышьяк проявляет выраженные свойства неметаллов. В соединениях мышьяк имеет степени окисления +5, +3 и -3. При нагревании на воздухе выше 400°C мышьяк го-

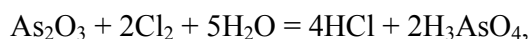
рит, образуя As_2O_3 . С галогенами этот элемент соединяется непосредственно; при обычных условиях AsF_5 – газ; AsF_3 , $AsCl_3$, $AsBr_3$ – бесцветные легко летучие жидкости; AsI_3 и As_2I_4 – красные кристаллы. При нагревании мышьяка с серой получены сульфиды As_4S_4 и As_2S_3 . Бледно-желтый сульфид As_2S_5 осаждается при пропускании H_2S через охлаждаемый льдом раствор мышьяковой кислоты или ее солей в дымящей соляной кислоте:



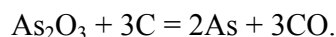
Все сульфиды мышьяка нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Сильные окислители (смеси HNO_3+HCl , $HCl+KClO_3$) переводят их в смесь H_3AsO_4 и H_2SO_4 . Сульфит As_2S_3 легко растворяется в сульфидах и полисульфидах аммония и щелочных металлов, образуя соли кислот – тиомышьяковистой H_3AsS_3 и тиомышьяковой H_3AsS_4 . С кислородом мышьяк дает окислы: As_2O_3 (мышьяковистый ангидрид) и As_2O_5 (мышьяковый ангидрид). Первый из них образуется при действии кислорода на мышьяк или его сульфиды:



Оксид мышьяка As_2O_3 – соединение амфотерное, с преобладанием кислотных свойств. Известны соли (арсениты), соответствующие кислотам ортомышьяковистой H_3AsO_3 и метамышьяковистой $HAsO_2$. В воде растворимы только арсениты щелочных металлов и аммония. Арсениты и As_2O_3 обычно бывают восстановителями:



но могут быть и окислителями:



Мышьяковый ангидрид As_2O_5 получают нагреванием мышьяковой кислоты H_3AsO_4 . Соли мышьяковой кислоты (арсенаты) нерастворимы в воде, за исключением солей щелочных металлов и аммония. Известны соли ортомышьяковой H_3AsO_4 , метамышьяковой $HAsO_3$ и пиромышьяковой $H_4As_2O_7$ кислот (Погодин С.А., 1977).

4.4.22.2. Биогеохимия мышьяка

Кларк мышьяка земной коры равен $5 \cdot 10^{-4}$ %, почвы – $4 \cdot 10^{-4}$, морской воды – $1,5 \cdot 10^{-6}$, растений – $3 \cdot 10^{-5}$, животных – $1 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ % (Виноградов А.П., 1957).

Основная часть мышьяка находится в земной коре в рассеянном состоянии, присутствует как примесь, особенно в сульфидных рудных и нерудных образованиях, в т. ч. железа, меди, ртути, свинца. В природе известно 177 минералов, содержащих мышьяк. Наиболее распространены из них аурипигмент As_2O_3 , реальгар AsS или As_4S_4 , арсенопирит (мышьяковый колчедан) $FeAsS$, леллингит (мышьяковый колчедан) $FeAs_2$, никелевый колчедан $NiAs_2$, кобальтовый блеск $CoAsS$, скородит $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, мышьяково-серебряная обманка $3Ag_2S \cdot As_2S_3$, теннантит $Cu_2S \cdot As_2S_3$, энаргит $3Cu_2S \cdot As_2S_5$, арсенолит As_2O_3 . Из всех мышьяксодержащих минералов примерно 60 % приходится на долю арсенатов; арсениты менее характер-

ны для зоны гипергенеза. Этот элемент тесно связан с месторождениями многих металлов и поэтому известен как индикатор при поисковых геохимических работах (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

А.И. Перельман (1989), классифицируя химические элементы по особенностям их гипергенной миграции, отнес мышьяк к слабоподвижным элементам. Х. Ониси и Э. Санделл (1959) указывают, что по миграционной способности мышьяк занимает промежуточное положение между высокоатмофильными элементами, такими, как водород и хлор, с одной стороны, и металлами типа меди и цинка – с другой. Способность мышьяка к миграции определяется особенностями физических и химических свойств его соединений: $AsCl_3$ и AsH_3 – летучие соединения даже при относительно низких температурах, As_2O_3 и As_2O_5 – легкоподвижные, растворимые в воде соединения. Мобильность сульфидов ограничена: они растворяются лишь в щелочных растворах (Зырин Н.Г., Карпова Е.А., Мотузова Г.В. и др., 1985).

Мышьяк может входить в состав некоторых породообразующих минералов. Содержание элемента в магнетитах колеблется от 2,7 до 16,4 мг/кг, в амфиболах, пироксенах и полевых шпатах оно составляет в среднем 1 мг/кг (Ониси Х., Санделл Э., 1959). В кварце, агате его содержится 0,5-1,3 мг/кг. Нахождение мышьяка в кварце, по мнению Е.А. Карповой, Г.В. Мотузовой и Л.С. Яриловой (1985), обусловлено тем, что ионные радиусы трех- и пятивалентного мышьяка (0,58 и 0,46Å соответственно) близки ионному радиусу кремния (0,43Å) и возможно изоморфное замещение последнего в кремнекислородных тетраэдрах. Мышьяк может замещать Si^{4+} и Al^{3+} в полевых шпатах, Fe^{3+} в магнетите.

Изверженные породы более бедны мышьяком, чем осадочные (табл. 76; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Среднее содержание мышьяка в магматических породах составляет 2,0 мг/кг, в осадочных – 5,0 мг/кг (Мотузова Г.В., 1981).

Таблица 76. Содержание мышьяка в горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание мышьяка	Осадочные породы	Содержание мышьяка
Ультраосновные	0,5-1,0	Глины	13-16
Основные	0,6-2,0	Сланцы	5-13
Средние	1,0-2,0	Песчаники	1,0-1,2
Кислые	1,0-2,6	Известняки	1,0-2,4

Уровень содержания мышьяка в почвообразующих породах в основном наследуется от исходных горных пород, однако процесс выветривания приводит к относительному рассеиванию и перераспределению элемента между различными минеральными компонентами. Содержание мышьяка в породах Европейской части Российской Федерации колеблется от 1,8-2,1 мг/кг в моренных и покровных суглинках Русской равнины до 11,0-25,0 мг/кг в продуктах выветривания глинистых сланцев Северного Кавказа (Ведина О.Т., 1979; Мотузова Г.В., Толочко В.В., 1983). Причиной повышенного содержа-

ния мышьяка в почвообразующих породах Северного Кавказа является наличие в регионе пород, богатых полиметаллическими рудами.

Мышьяк может отдавать 8 электронов при переходе из состояния -3 в состояние $+5$; в водных системах он присутствует в состояниях $+5$, $+3$, 0 и -3 . Металлическое состояние крайне редко, а As образуется только при крайне низких величинах Eh. Арсенатные формы устойчивы при высоких Eh, которые характерны для насыщенных кислородом вод. В слабо восстановленных условиях преобладают арсениты. Окисление арсенита в арсенат при характерных для природы величинах pH идет медленно, но ускоряется в сильнощелочных или кислых растворах. Соли меди и углерод также ускоряют эту реакцию (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

Помимо ионных форм мышьяковой кислоты ($H_2AsO_4^-$; $HAsO_4^{2-}$) в природных водах также обнаружены метилированные формы мышьяка: метиларсиновая кислота $CH_3AsO(OH)_2$ и диметиларсиновая кислота $(CH_3)_2AsO(OH)$. Эти органические соединения мышьяка довольно устойчивы к окислению. Содержание мышьяка в природных водах, как правило, составляет $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-8}$ г/л вне ореолов рассеивания рудных тел: в речной воде в среднем $3 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-6}$ г/л, в воде прудов – $(1-2) \cdot 10^{-3}$ г/л, озер – $(1,8-3,6) \cdot 10^{-3}$ г/л, в морской воде – $n \cdot 10^{-3}$ г/л, в подземных водах – $1 \cdot 10^{-4}$ г/л. В глубокозалегающих подземных водах, связанных с кайнозойскими осадочно-вулканическими толщами, концентрация мышьяка может достигать до $2 \cdot 10^3$ г/л. В водах месторождений содержание элемента доходит также до $n \cdot 10^3$ г/л (Резников А.А., Муликовская Е.П., 1954). На некоторых участках мышьякового оруднения встречаются углекислые минеральные хлоридно-карбонатные воды («мышьяковистые») с исключительно высоким содержанием H_3AsO_3 (10-60 мг/л). В Российской Федерации такие воды известны на Кавказе и Сахалине. Кроме того, в зоне окисления сульфидных залежей встречаются «витриоловые» воды (мышьяковые), в которых содержание H_3AsO_4 достигает 20 мг/л и более. Такие воды известны в Альпах, на Урале и Кавказе. В водах медно-кобальтового Бухтарминского месторождения на Алтае содержится 0,449 мг/л мышьяка; в водах мышьяковых месторождений Забайкалья его содержание достигает 0,06 мг/л (Овчинников А.М., 1970).

По расчетам В.Н. Шемякина и А.Н. Павлова (1971), максимальные концентрации мышьяка в природных водах могли бы быть охарактеризованы следующими величинами растворимости: As_2O_3 – $5,2 \cdot 10^{-4}$ г/л, $Ca_3(AsO_4)_2$ – 0,13 г/л. Однако концентрация мышьяка в природных водах не достигает этих величин из-за присутствия ионов Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , которые образуют с ними труднорастворимые соединения. Процесс поступления мышьяка в подземные воды может быть двояким: выщелачивание рудных масс и мышьяка, находящегося в породах в рассеянном состоянии, и поглощение подземными водами эндогенных эманаций.

В последнее время возрастает влияние техногенного фактора на содержание мышьяка в природных водах. Наиболее сильное загрязнение природных вод мышьяком происходит в результате сброса промышленных сточных вод. ПДК мышьяка в сточных водах составляет 0,2 мг/л, а ПДК для водоемисточников коммунального использования – 0,05 мг/л (Карпова Е.А., Мотузова Г.В., Ярилова Л.С., 1985).

Общее количество мышьяка в Мировом океане составляет примерно $2,8 \cdot 10^9$ т. Антропогенными источниками мышьяка являются: 1) пестициды; 2) десиканты; 3) пищевые добавки в птицеводстве и медикаменты; 4) уголь и нефть; 5) рудничные и металлургические отходы; 6) моющие средства. Большая часть мышьяка антропогенного происхождения попадает в реки, озера и океаны. Другими источниками этого элемента являются плавка и обжиг руд, сжигание отвалов и эрозия почв. Сумма всех антропогенных поставок за последнее столетие оценивается в 110 тыс. т в год. Это примерно в 2,5 раза больше вклада выветривания. Вынос мышьяка с континентов в океаны – результат таких природных процессов, как выветривание и вулканизм. Хотя вулканизм и участвовал в цикле мышьяка в геологическом прошлом, его доля мала по сравнению с выветриванием. Выветривание суши дает в год около 45 тыс. т мышьяка, из них 73 % – в растворенной форме (Ferguson J.F., Gavis J., 1972).

Природные и антропогенные выбросы приводят к образованию металлосодержащих аэрозолей, которые в итоге осаждаются на поверхности Земли в виде дождей и снегопадов. В частицах аэрозолей над городами, по имеющимся оценкам, мышьяка содержится в 10 раз больше, чем в земной коре. Еще один весьма существенный источник мышьяка в атмосфере – сжигание ископаемого топлива. Сжигание угля и нефти дает соответственно 5000 и 10 т мышьяка в год. Высокотемпературные процессы, в т. ч. производство цемента, дают еще 3200 т мышьяка в год (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

На рисунке 110 (McBride В.С., Merilees Н., Cullen W.R. и др., 1978) приведен цикл мышьяка в природе, основанный как на биогенных, так и на абиогенных реакциях. Эта схема относится не к какой-либо одной обстановке, а к экосистемам, анаэробность и аэробность которых меняется в зависимости от поступления кислорода в систему. Последнее будет определять природу микрофлоры и тем самым влиять на судьбу и миграцию арсина.

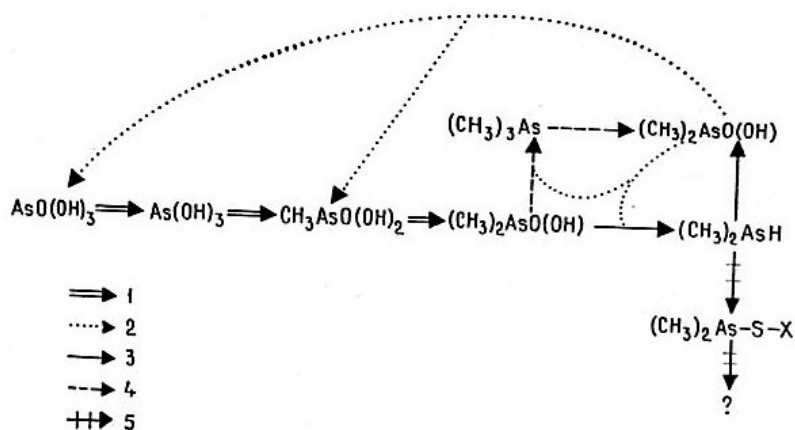


Рис. 110. Биологический цикл мышьяка в природе

1 – аэробные или анаэробные; 2 – аэробные, биогенный или абиогенный;
 3 – анаэробные; 4 – аэробные; 5 – абиогенный

Арсенат, арсенит и метиларсенат ведут себя одинаково в аэробных и анаэробных условиях, превращаясь в какодилат $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$. Анаэробные микроорганизмы восстанавливают это соединение до метиларсина, а аэробные восстанавливают и метилируют, превращая его в триметиларсин. Микрофлора, по мнению Дж.В. Мура и С. Рамамурти (1987), способна превращать мышьяк и его производные в газообразные арсины. Арсин по химическим и биологическим свойствам отличается от исходных соединений.

Среднее содержание мышьяка в почвах мира составляет 5-6 мг/кг, при колебании от 0,1 до 40 мг/кг, а в загрязненных почвах – до 8000 мг/кг. Допустимая предельная концентрация мышьяка в почве – 20 мг/кг (Рэуце К., Кырстя С., 1986). Среднее содержание мышьяка в почвах Европейской части бывшего СССР, по данным А.П. Виноградова (1957), составляет 3,6 мг/кг и колеблется в пределах 1-10 мг/кг. В подзолистых почвах мышьяк обычно находится в количестве 1,2-2,7 мг/кг, в серых лесных, черноземах – 2,9-9,6 мг/кг, в каштановых и сероземах – 2,0-2,8 мг/кг, в красноземах – 1,3-4,9 мг/кг. По данным О.Т. Вединой (1979), верхние горизонты подзолистых и дерново-подзолистых почв содержат мышьяка в среднем 1,5 мг/кг, серые лесные – 2,6 мг/кг, черноземы и каштановые – 5,8 мг/кг, желтоземы – 4,0 мг/кг, красноземы – 4,5 мг/кг. Установлено, что верхний слой почвы содержит мышьяка больше, чем нижележащие; это объясняется поступлением его в почву с растительными остатками (Потатуева Ю.А., Залегина В.А., 1981).

Сведения о соединениях элемента в почвах являются важнейшей характеристикой при изучении его подвижности и доступности растениям. Распределение форм соединений мышьяка зависит от свойств почвы. Элемент может находиться в виде индивидуальных химических соединений различной растворимости, в адсорбированном состоянии, в составе первичных и вторичных минералов, в соединении с органическими веществами. Последние, как правило, легко подвергаются микробному разложению (Карпова Е.А., Мотузова Г.В., Ярилова Л.С., 1985).

Большой интерес представляют реакции мышьяка с первичными почвенными минералами: слюдистым мусковитом и биотитом, которые в результате выветривания дают вторичные минералы – глины монтмориллонит и каолинит, а также полторные окислы алюминия и железа. Гидроксилалюминиевые слои слюд значительно увеличивают адсорбцию мышьяка. В случае невыветрившегося биотита полимерные молекулы $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ и $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}^{8+}$ способны наслаиваться исключительно на наружных поверхностях слюд, в то время как выветрившиеся слюды адсорбируют гораздо большее количество гидроокиси алюминия, причем в расширенных внутренних слоях. Это, по мнению Ю.А. Потатуевой и В.А. Залегиной (1981), способствует более значительному поглощению мышьяка.

Р. Huang (1975) провел исследования по изучению роли гидроокиси алюминия в удержании мышьяка на наружных и межслоевых поверхностях слюдистых минералов вермикулита, мусковита и биотита в зависимости от величины pH, концентрации солей и размера частиц. Им установлена значительная роль гидроокиси алюминия в удержании мышьяка на наружных поверхностях минералов, особенно при размере частиц меньше 0,2 мкм. В отношении почв также нужно отметить, что более легкие по гранулометриче-

скому составу почвы обладают большей способностью удерживать сорбированный мышьяк, чем тяжелые (Потатуева Ю.А., Залегина В.А., 1981).

Содержание мышьяка в составе первичных минералов в целом невелико. Оксид мышьяка As_2O_5 устойчив при окислительных условиях и высоких значениях Eh (рис. 111; Мотузова Г.В., 1981). При снижении Eh равновесие сдвигается в сторону образования As_4O_6 , а затем и As_2S_3 . В сильно восстановленных условиях As_2S_3 восстанавливается до элементарного мышьяка и даже до газа арсина AsH_3 . Оксид и сульфид мышьяка неустойчивы в зоне гипергенеза.

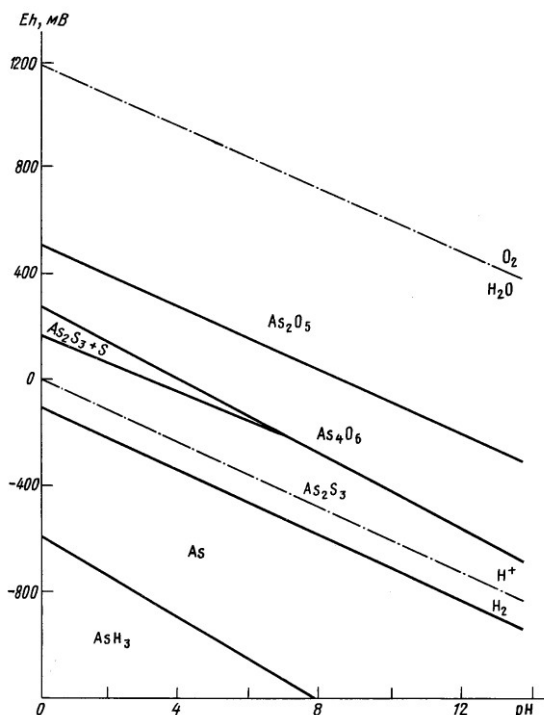


Рис. 111. Поля устойчивости оксидов и сульфидов

Приведенная схема не принимает во внимание микробиологическую деятельность в почве. U.A. Akins и R. Levis (1976) экспериментально установили, что образование газообразных продуктов мышьяка может происходить в уплотненных почвах исключительно при участии микроорганизмов. По мнению С. Thom и К. Raper (1954), эту функцию осуществляют грибы *Scopulariopsis Fungi*. L. Deuel, A. Swoboda (1972) и E. Woolson (1977) изучали состав газообразных соединений мышьяка в почве. По их единодушному мнению, они представлены органическими соединениями, в частности, диметил- и триметиларсинами. В отношении присутствия в них арсина мнения исследователей расходятся. E. Woolson (1977) считает возможным наличие в составе газообразных соединений мышьяка арсина, образующегося в восстановленных условиях из неорганических соединений. L. Deuel и A. Swoboda (1972) появление арсина в естественных почвенных условиях считают маловероятным.

Приведенная выше схема не учитывает соединения мышьяка с углеродом, а также арсенаты и арсениты алюминия, железа и кальция, которые в почве представлены более широко, чем сульфиды и окислы мышьяка. Соли мышьяка с щелочными катионами этих кислот легко растворимы и могут вымываться из почвенного профиля. Соли щелочноземельных – средне-нерастворимы. Арсенаты и арсениты тяжелых металлов относятся к труднорастворимым солям (Мотузова Г.В., 1981).

Почвенные коллоиды обладают свойством адсорбировать мышьяк-содержащие соединения. Факторы, влияющие на эту адсорбцию, самые различные – физико-химический характер адсорбента и адсорбата, рН почвы, температура, солевой состав. Значительную роль в поглощении почвой арсенатов имеют активные изоморфные гидратированные окиси алюминия и железа. Тот факт, что мышьяк в основном концентрируется в гидроокисях алюминия и железа, доказан фракционированием фиксированного мышьяка по методу Чанга-Джексона, а также авторадиграфическим, электронномикроскопическим и электронномикрозонным методами. Сорбционная способность почв по отношению к мышьяку возрастает при увеличении содержания в них окислов алюминия и железа. Это подтверждается тем, что после предварительного извлечения из почв кристаллических и аморфных соединений алюминия и железа, резко снижается поглощение ими соединений мышьяка. Все это справедливо в отношении кислых почв, в то время как в карбонатных почвах преобладают соединения мышьяка с кальцием (Потатуева Ю.А., Залегина В.А., 1981).

Максимальная адсорбция пятивалентного мышьяка в форме арсенат-иона H_2AsO_4^- на каолините и монтмориллоните происходит при рН 5; при увеличении рН до 9 эти минералы адсорбируют трехвалентный мышьяк, а адсорбция пятивалентного мышьяка значительно ослабляется. Последнее четко проявляется на выщелоченных черноземах и карбонатных почвах. Поведение мышьяка в почвах в значительной мере зависит от степени его окисления. Под влиянием окислительных факторов трехвалентный мышьяк переходит в пятивалентную форму. Окислительно-восстановительный потенциал этого перехода равен 0,559 мВ. Потенциал же почвы, по данным А.П. Виноградова (1957), находится в полулогарифмической зависимости от концентрации всех восстановителей и окислителей системы и рН:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$

Введение иона, увеличивающего восстановительный потенциал этой системы, например Fe^{2+} (0,77 мВ), вызывает повышение количества арсенитов. Значительное влияние на окисление трехвалентного мышьяка оказывает содержание коллоидов почвы, присутствие которых в больших количествах приводит к уменьшению окислительного потенциала ее и препятствует переходу трехвалентного мышьяка в пятивалентную форму. Таким образом, в песчаных почвах при наличии кислорода, Fe_2O_3 и других окислительных факторов процесс протекает интенсивнее, чем при тех же условиях в глинистой и гумусированной почве. Однако если в почвенных коллоидах много трехвалентного железа, то это приводит к возрастанию окислительного по-

тенциала, что в свою очередь способствует переходу трехвалентного мышьяка в его пятивалентную форму (Потатуева Ю.А., Залегина В.А., 1981).

В почвенном растворе мышьяк присутствует в форме арсенат-ионов и в виде органических соединений метиларсоновой и метиларсиновой кислот. Соотношение присутствующих в почвенном растворе различных форм пятивалентного мышьяка в зависимости от pH показано на рисунке 112 (Frost R., Griffin R., 1977).

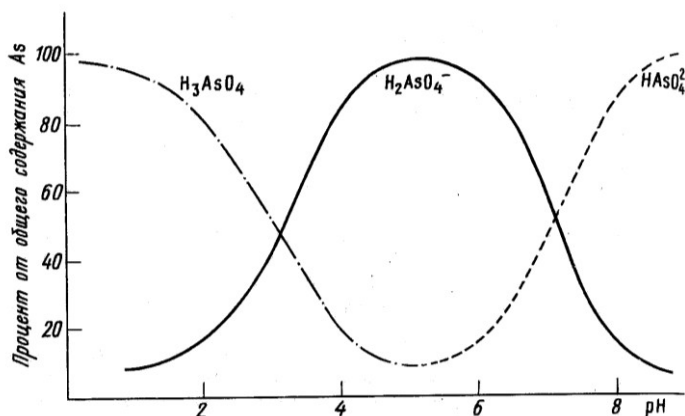


Рис. 112. Диаграмма распределения соединений пятивалентного мышьяка в почвенном растворе

Помимо pH, на содержание различных форм мышьяка оказывают влияние окислительно-восстановительные условия. Снижение потенциала несколько увеличивает растворимость твердой фазы соединений мышьяка, т. к. кислородные соединения трехвалентного мышьяка более растворимы, чем его пятивалентные формы (рис. 113; Шемякин В.Н., Павлов А.Н., 1971).

В аэрируемых почвах ($Eh=400-600$ мВ) неорганический мышьяк почвенного раствора существует в форме арсенат-ионов, в кислых и нейтральных плохо аэрируемых почвах — в форме арсенит-ионов. На кислых затопленных почвах этот элемент находится в форме арсенидов.

Сопоставление диаграмм состояния мышьяка в почвенном растворе и в твердой фазе показывает, что арсенат-ионы в растворе более устойчивы к восстановлению, чем оксид (As_2O_5) в твердой фазе; трехвалентный мышьяк отличается большей устойчивостью в твердой фазе, чем в растворе. Соотношение арсенат-арсенит практически не зависит от концентрации мышьяка. Существование форм $HAsO_2$ и AsO_2^- ограничено условиями очень низких значений Eh . При значениях pH и Eh , преобладающих в почвах, более устойчивыми формами являются $H_2AsO_4^-$ и $HAsO_4^{2-}$. Наибольшее количество растворимых соединений мышьяка обнаруживается в богатых органическим веществом затопленных почвах с Eh 25-100 мВ. Растворимость мышьяка в затопленных почвах связана с восстановлением $Fe_3(AsO_4)_2$ и их растворением. Арсениды, образование которых возможно в затопленных водой почвах, более токсичны для растений и могут угнетать их рост и развитие (Карпова Е.А., Мотузова Г.В., Ярилова Л.С., 1985).

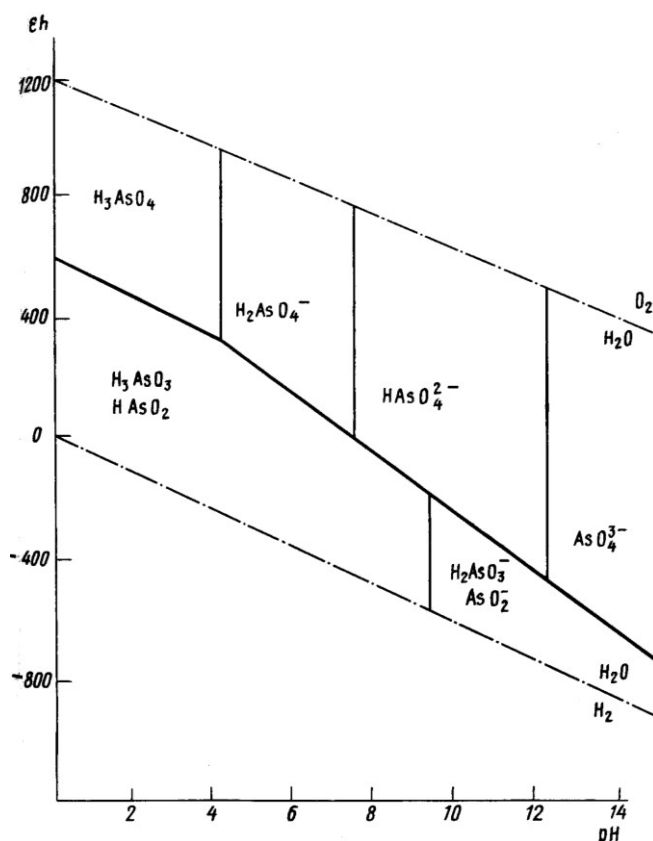
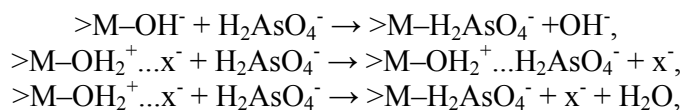


Рис. 113. Поля устойчивости ионных форм мышьяка в почвенном растворе

Мышьяк почвенного раствора активно сорбируется компонентами почвы. Фиксация может происходить на обнаженной поверхности минералов почвы – глинистых минералов, окислов и гидратов полуторных окислов. Сорбироваться могут как неорганические, так и органические соединения мышьяка, особенно моносода метиларсоновой кислоты. Последние могут в почвенных условиях медленно окисляться и переходить в неорганические соединения. Поглощительная способность почв по отношению к анионам мышьяковой и мышьяковистой кислот увеличивается с возрастанием количества полуторных окислов. Поглощение мышьяка может идти путем физической и физико-химической сорбции. Реакция среды оказывает существенное влияние на сорбцию. В кислой среде возможна обменная сорбция путем замещения анионов компенсирующего слоя отрицательных коллоидов на арсенат-ионы. В щелочной среде возможно безобменное поглощение арсенат-ионов в потенциалопределяющем слое отрицательно заряженных коллоидов. Г.В. Мотузова (1981) в своем обзоре приводит следующие схемы обменной сорбции арсенат-ионов:



где M – катион октаэдров на обнаженной поверхности минеральной частицы, сорбционные места которой часто заняты гидроксилами.

Удерживаться мышьяк полуторными окислами может и путем соосаждения с ними. Пятивалентный мышьяк соосаждается лучше, чем его трехвалентная форма (Мотузова Г.В., 1981).

Мышьяк, адсорбированный почвой, с трудом поддается десорбции, а прочность связывания этого элемента почвой со временем увеличивается. Однако, мышьяк, связанный с оксидами железа и алюминия, может высвободиться при гидролизе в результате снижения окислительно-восстановительного потенциала почв. По данным А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), микробиота почв может оказывать огромное влияние на характер миграции, осаждения и улетучивания мышьяка. Его метилирование, осуществляемое определенными дрожжами в окисленных условиях и метанообразующими бактериями в отсутствие кислорода, играет важную роль в выделении летучих форм мышьяка из почвы в атмосферу.

В последнее время повышенное внимание уделяется биотрансформации органических мышьяксодержащих пестицидов, поскольку их неорганические производные могут быть весьма и весьма токсичными. Фоновые уровни содержания мышьяка в верхнем горизонте почв, как правило, невелики, хотя и превышают в несколько раз его концентрации в горных породах. В то же время содержание этого элемента в некоторых загрязненных почвах достигает высоких значений. Чаще всего значительные количества мышьяка аккумулируют почвы рисовых полей. Это связано с их высокой сорбционной способностью, а также с поступлением этого элемента с поливными водами (Kitagishi K., Yamane J., 1981).

Как показали исследования М. Tsutsum (1981), в Японии почти все пахотные земли, используемые для выращивания риса, загрязнены мышьяком. Рис, возделываемый на затопляемых землях, очень чувствителен к загрязнению почвы мышьяком, поскольку в этих условиях нерастворимые формы арсената железа переходят в растворимые формы арсенита железа, которые накапливаются в растениях в токсических концентрациях. Способом борьбы с загрязнением почв в Японии является землевание с удалением слоя загрязненной почвы или без него (табл. 77; Miyagi Pref, Agric Res, 1977). Этим способом достигается уменьшение содержания мышьяка как в почве, так и в растении, вследствие чего увеличивается урожайность риса.

Таблица 77. Влияние землевания на урожайность риса и содержание мышьяка в почве и органах растений

Вариант	Урожайность, т/га		Содержание мышьяка, мг/кг			
	соло-ма	зерно	корни	соло-ма	зерно	почва
Загрязненная почва (без землевания)	2,89	1,45	936	8,2	0,20	158
Землевание на глубину 20 см без удаления загрязненного поверхностного слоя почвы	4,73	3,15	149	1,6	0,18	1,3
Землевание на глубину 20 см после удаления загрязненного поверхностного слоя почвы	4,66	3,37	43	1,8	0,14	0,3

Другой способ борьбы – это применение веществ, которые осаждают мышьяк в почве и уменьшают его токсичность. К таким веществам относятся сульфат железа и карбонат кальция. Этот метод, однако, не внедрен в практику, поскольку еще не изучены возникающие при этом побочные эффекты.

Биодоступность мышьяка также снижает внесение фосфорных удобрений. Однако имеющиеся по этому вопросу данные не позволяют сделать однозначного заключения, поскольку фосфаты могут замещать адсорбированный или связанный мышьяк из сорбционных комплексов, что увеличивает исходные количества его растворимых форм в почвах (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). К. Kitagishi и J. Yamane (1981) отметили смягчающее действие серы на токсичность мышьяка в почвах рисовых полей, но для объективной оценки этого явления необходимы дальнейшие исследования.

Мышьяк впервые был обнаружен в растениях шведского турнепса и гороха в 1859 г. Е.У. Деви. Концентрация мышьяка в растениях, произрастающих на незагрязненных почвах, изменяется в пределах 0,009-1,5 мг/кг сухой массы. Причем, более высокое содержание этого элемента характерно для зеленых листовых овощей, а низкое – для фруктов. Относительно интенсивно мышьяк концентрируется в съедобных грибах. На загрязненных почвах растения могут накапливать экстремально высокие количества этого элемента, свыше 6000 мг/кг сухой массы и 8000 мг/кг в пересчете на золу. Хотя отравление животных мышьяком через зараженные им овощи и кормовые растения маловероятно, в отдельных случаях неблагоприятные эффекты все же не могут быть предотвращены (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Содержание мышьяка зависит не только от его содержания в почве, но и биологических особенностей растений. Различные виды растений поглощают из почвы неодинаковое количество мышьяка. Подтверждением сказанного являются результаты исследований Н.Н. Мельникова (1975). Согласно его данным, при ежегодном внесении метиларсената натрия из расчета 9 кг/га в семенах хлопчатника накапливалось 5,2 мг/кг, семенах сои – 4,5, зерне кукурузы – 2,4, зерне сорго – 2,3 мг/кг мышьяка. Мышьяк неодинаково распределяется по органам растения. Больше этого элемента содержится в корнях, далее в убывающем порядке располагаются стебли, листья и плоды. Имеющиеся данные о практически линейной зависимости между содержаниями мышьяка в растениях и почвах позволяют предполагать, что он поглощается вместе с водой. Правда, выявлены растения, способные более интенсивно поглощать и накапливать мышьяк в своих органах.

Первые эксперименты по изучению реакции растений на мышьяк были выполнены в 1894 г. В. Буйаком. Им был выявлен факт пятикратного увеличения роста *Stichococcus bacillirialis* при применении мышьяковой кислоты в количестве 1 мг/л, что, несомненно, указывает на необходимость мышьяка для этой водоросли. Можно предполагать, что среди водорослей, а может быть и плесневых грибов – концентраторов мышьяка имеются виды, для которых мышьяк является необходимым элементом. Мышьяк, по-видимому, играет важную роль в жизнедеятельности *Aspergillus niger*. Было обнаружено, что в присутствии 0,004 М арсенита происходит значительное повышение активности его мицелия – увеличивается по-

требление глюкозы и образование лимонной, щавелевой и гликолевой кислот. Одновременно наблюдается уменьшение выделения углекислоты грибом. Арсенит ускоряет превращение дрожжами углеводов. В токсических количествах он препятствует использованию дрожжевыми клетками энергии, образующейся в процессе анаэробного гликолиза, угнетает ассимиляцию углеводов и азота и энзиматическую адаптацию дрожжевых клеток при анаэробном гликолизе. Угнетение арсенитом указанных процессов снижается фосфатами (Школьник М.Я., 1974).

Ядовитость мышьяка способствовала в период распространения взглядов на микроэлементы как на яды, оказывающие в низких концентрациях стимулирующее действие на рост растений, развитию исследований по изучению влияния этого элемента на урожай растений. Было проведено много опытов в этом направлении. Высокая отзывчивость растений на мышьяк была выявлена А.З. Ламбиным (1938). В его опытах при внесении этого элемента урожай зерна яровой пшеницы на солоди повышался на 10-15 %, на черноземе – на 10-28 %. Аналогичные данные приводит И.Ф. Вавилов (1934). В его опытах опыливание растений арсенатом кальция в небольших дозах оказывало стимулирующее действие на горчицу, повышались урожайность и содержание жира в зерне. Г.М. Иванова-Александровская и А.И. Парфентьев (1926) констатировали повышение урожая турнепса и капусты на 65 % по отношению к контрольным растениям под воздействием мышьяка. А.Н. Квасников и А.И. Парфентьев (1926), внося в почву вегетационных сосудов арсенит натрия в виде водных растворов различной концентрации, наблюдали повышение урожая ячменя на 34,9 % и кресс-салата – на 80 %. А. Poroff (1925) показал возможность увеличения урожая на 40-50 % при предпосевной обработке семян зерновых культур препаратами мышьяка.

В сводке А.А. Хализева (1934) приведены многочисленные сведения о содержании и стимулирующем влиянии мышьяка на рост, развитие и продуктивность высших растений. Полученные в отдельных случаях факты положительного действия мышьяка на рост растений дали ему повод при обобщении этих данных сделать необоснованное заключение, что «для случая цинка и других «микроэлементов», хотя они и необходимы для нормального развития всех растений, мы не имеем таких эффективных опытов с применением их на практике, как в случае мышьяка».

В объяснении механизма действия мышьяка на растения существуют два взгляда. Первый – соединения этого элемента, обладая свойствами восстановителей, повышают активность окислительных ферментов в клетках растений, что способствует их росту. Другое объяснение стимулирующего действия мышьяка выражается в том, что он уничтожает или задерживает развитие болезнетворных микроорганизмов в почве (Вавилов И.Ф., 1934).

По отношению к высоким концентрациям мышьяка растения классифицируют на три группы (Потатуева Ю.А., Залегина В.А., 1981):

- 1) очень устойчивые: аспарагус, картофель, томаты, морковь, табак, ежевика, виноград, малина;
- 2) среднеустойчивые: земляника, кукуруза, свекла, тыква, кабачок;
- 3) слабоустойчивые: лук, горох, огурцы, люцерна.

Наибольшей резистентностью обладают бесхлорофилльные растения. Низшие растения нормально развивались в растворе, содержащем 2,3 мг/л мышьяковой или 0,19 мг/л мышьяковистой кислоты. Количество мышьяка, поглощенное растениями и приводящее к торможению роста, составляло для: бобов – 50 мг/кг, картофеля – 78, пшеницы – 52, гороха – 193, редиса – 940 мг/кг сухого вещества. Наибольшее количество поглощенного растениями мышьяка, вызывающего их гибель, для картофеля составило 524 мг/кг, бобов – 628, гороха – 1190 мг/кг сухого вещества.

Систематическое применение соединений мышьяка в сельском хозяйстве вызывает угнетение роста и развития растений. Проблема остаточности мышьяка в плодах садовых деревьев привлекла внимание ученых еще в конце XIX столетия. Как следует из сводки Ю.А. Потатуевой и В.А. Залегиной (1981), в результате применения мышьяксодержащих соединений наблюдалась мелкоплодность вишни и значительное поражение плодов, которое выражалось в следующем: вначале ярко-красные плоды становились коричневыми, затем засыхали и опадали.

В почвенной культуре высокие дозы мышьяка задерживают прорастание семян. Поражение мышьяком сопровождается завяданием листьев, задержкой образования придаточных корней. Например, у риса при отравлении мышьяком наблюдали скручивание листьев, затем порозовение и покраснение уже отмерших тканей. Позже розовато-красный оттенок переходил в слабозелтый (Lockard R, McWalter A., 1956). К. Kitagishi и J. Yamane (1981) сообщили, что рис, выращиваемый на почвах фруктовых садов с содержанием мышьяка 77 мг/кг, почти не дал урожая в первый год. Спустя три года токсический эффект отчасти был устранен без какой-либо специальной обработки почв. L.P. Gough, H.T. Shacklette и A.A. Case (1979), обобщив результаты многочисленных исследований по фитотоксичности мышьяка, отметили, что его содержание в поврежденных листьях изменялось от 2,1 до 8,2 мг/кг сухой массы. Предельный остаточный уровень мышьяка в растениях составлял 2 мг/кг сухой массы. Тем не менее, его критические уровни в растениях риса достигали экстремальных значений – 100 мг/кг сухой массы в надземной части и 1000 мг/кг сухой массы в корнях (Kitagishi K., Yamane J., 1981). R.D. Davis, P.H. Beckett и E. Wollan (1978) оценили критический уровень содержания мышьяка для проростков ячменя – 20 мг/кг сухой массы.

Малые количества мышьяка необходимы для животных и человека. Животные, принимающие этот элемент, приобретают здоровый вид, становятся более выносливыми и способными к усиленной работе. Мышьяк не аккумулируется в организме и выводится через почки (Марджанян Г.М., Канканян А.Г., 1944). Однако в больших дозах он сильно ядовит. По данным Н.А. Сошественского (1937), смертельными дозами мышьяка при поступлении его вместе с пищей в организм являются: для крупного рогатого скота – 15-30 г, лошади – 10-15 г, овцы и козы – 10-15 г. Прием внутрь 0,1 г As_2O_3 смертелен для человека.

В организме человека мышьяк концентрируется в печени, почках, селезенке, легких, костях, волосах. Больше всего мышьяка содержится в мозговой ткани и в мышцах; также он накапливается в костях и волосах и в течение не-

скольких лет не выводится из них полностью. Эта особенность используется в судебной экспертизе для выявления вопроса, имело ли место отравление соединениями мышьяка (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000).

В тканях мышьяк находится в основном в белковой фракции, значительно меньше – в кислоторастворимой и лишь незначительная часть его обнаруживается в липидной фракции. Мышьяк участвует в окислительно-восстановительных реакциях: окислительном распаде сложных углеводов, брожении и гликолизе (Погодин С.А., 1974).

Богатейшими источниками мышьяка в пищевом рационе являются морская и речная рыба, а также беспозвоночные. В устрицах этого элемента содержится 3 мг/кг, в креветках – до 147, в рыбах – 0,6-4,7 мг/кг свежей массы (Underwood E.J., 1974). Очень богаты мышьяком планктон, являющийся пищей рыб, и печень рыб, причем основная часть элемента содержится в ее жирах. Рыбий жир содержит мышьяка 0,30-0,45 мг/100 мл. В коровьем молоке в среднем обнаружено 0,1 мг/л мышьяка. Его суточное поступление с пищей составляет около 1 мг. Общее содержание мышьяка в организме человека составляет 0,08-0,2 мг/кг массы влажной ткани (Войнар А.И., 1960).

4.4.23. Неодим

Из всех соединений элемента № 60 самым важным стала его окись Nd_2O_3 . Она обладает комплексом превосходных физико-химических свойств и, кроме того, достаточно доступна. Важное применение нашла она, в частности, в электрических приборах – как диэлектрик, отличающийся минимальными коэффициентами теплового расширения. Области применения других соединений элемента № 60 органичены производством стекла, керамики, глазурей.

В.В. Станцо, 1977

4.4.23.1. Химия и история открытия неодима

Неодим – химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с атомным номером 60 и атомной массой 144,24; редкоземельный металл, относится к лантаноидам. В природе встречается 7 изотопов неодима: ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd и ^{150}Nd , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 27,13, 12,18, 23,80, 8,30, 17,19, 5,76 и 5,64 %. Изотоп ^{144}Nd является радиоактивным, имеет период полураспада $2,1 \cdot 10^{15}$ лет. Известны искусственные радиоактивные изотопы неодима с массовыми числами 137–141, 147, 149, 151. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов ^{136}Nd , ^{138}Nd , $^{139\text{m}}\text{Nd}$, ^{139}Nd , $^{141\text{m}}\text{Nd}$, ^{141}Nd , ^{147}Nd , ^{149}Nd и ^{151}Nd , имеющих период полураспада соответственно 50,65 мин, 5,04 ч, 5,5 ч, 29,7 мин, 62,4 с, 2,49 ч, 10,98 сут., 1,73 ч и 12,44 мин (Василенко И.Я., 1993).

Электронная структура атома неодима: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 182,1; ионный: Nd^{3+} – 104; ковалентный – 164 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,14, по Оллреду 1,07; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 9,31, по Фрезе-Фишеру 10,83 (Эмсли Дж., 1993).

Через два года после открытия лантановой земли К. Мосандеру удалось ее разделить. Свойства двух полученных земель были чрезвычайно сходны, и потому элемент новой земли К. Мосандер назвал дидимом – от греческого $\delta\acute{\iota}\delta\acute{\iota}\mu\omicron\varsigma$, что означает – близнец, парный. Дидим оказался двумя близнецами. В 1885 г. Ауэр фон Вельсбах путем фракционированной кристаллизации двойных нитратов (редких земель аммония) расщепил дидим на две части: неодим и празеодим. Название неодим в переводе с греческого означает новый дидим (Реми Г., 1974).

Неодим – серебристо-белый металл; на воздухе покрывается оксидной пленкой, медленно реагирует с холодной водой, быстро с горячей. Окислы неодима обладают ярко выраженным основным характером. Соли неодима кристаллизуются чаще всего с водой. Хлориды, нитраты и сульфаты в воде легко растворимы. Труднорастворимы оксалаты, фториды, карбонаты и фосфаты. Полученные восстановлением сульфатов сильно окрашенные сульфиды при кипячении разлагаются водой. Большинство солей неодима образуют с соответствующими солями двухвалентных металлов и аммония двойные соли, среди которых многие обладают замечательной кристаллизационной способностью (Реми Г., 1974).

Хорошо изучены многие соединения неодима, не отличающиеся единством окраски. Так, окись неодима Nd_2O_3 – голубого цвета, его нитрат, бромид и иодид – сиреневого. Последний, правда, на свету разлагается и буреет – выделяется элементарный иод. Нерастворимый в воде, а на холоде и в кислотах, трифторид неодима окрашен в розовый цвет, сульфид Nd_2S_3 – в зеленый, карбид – в коричневато-золотистый, а гексаборид NdB_6 – в синий. Не потому ли стеклам, содержащим не менее 4,3 % окиси неодима, свойствен «александритовый эффект»? Как и этот драгоценный камень, неодимовое стекло меняет окраску в зависимости от освещения (Станцо В.В., 1977).

4.4.23.1. Биогеохимия неодима

Кларк неодима земной коры равен $3,8 \cdot 10^{-3}$ %. Он присутствует как в магматических, так и осадочных горных породах (табл. 78; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Более полную информацию по содержанию неодима в горных породах можно получить из таблицы 79, составленной из сводки Ю.А. Большакова (1976).

Таблица 78. Содержание неодима в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–2,4	Глины	24–35
Основные	5–30	Сланцы	18–41
Средние	30–65	Песчаники	16–38
Кислые	18–80	Известняки	4,7–9,0

Таблица 79. Среднее содержание неодима в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты (бронзовые и гиперстеновые)	0,65	Толейты островных дуг	6,92
Силикатная фаза хондритов	0,81	Толейты континентальные	13,7
Лерцолиты всех районов	2,0	Граувакки и метапесчаники докембрия	23,5
Лерцолиты срединно-океанических хребтов	0,86	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	16,9
Лерцолиты континентов и островов	2,5	Щелочные базальты	43
Гарцбургиты срединно-океанических хребтов	0,1	Кимберлиты	72
Гарцбургиты океанических островов	1,19	Базальты континентальные	33,9
Эклогиты	7,7	Андезиты островных дуг	13,7
Толейты океанические	9,87	Дациты островных дуг	22,1
Толейты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	10,6	Риолиты	46
Толейты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	7,86	«Средние» породы с $SiO_2 < 60\%$	45
Граниты докембрия	46	Гранитоиды с 60-70% SiO_2	44
Глины платформ	33	Граниты с $SiO_2 > 70\%$	46
Пески платформ	13	Сланцы докембрия	21,8
Карбонаты платформ	7,9	Карбонаты докембрия	1,6
Глины геосинклинали	24	Железистые роговики и кварциты	3,6
Пески геосинклинали	15	Среднее для 18 докембрийских формаций	15,2
Карбонаты геосинклинали	6,2	Морская вода периферии океана*	79,5
Осадочные породы платформ	19	Морская вода открытого океана*	29,8

*Данные по морской воде в $n \cdot 10^{-7}$ г/т.

По оценкам Н.Ж. Bowen (1979), J.C. Laul, W.C. Weimer, L.A. Rancitelli (1979), А.М. Ure и J.R. Bacon (1978), среднее содержание неодима в почвах мира составляет 27,9-35,0 мг/кг. Заметных различий по содержанию этого элемента между типами почв не имеется. Так, его среднее содержание в подзолистых почвах составляет 14,9, черноземах – 24,3, лесных почвах – 20,2 мг/кг.

Неодим обнаружен в водных и наземных растениях. Содержание этого элемента в растениях колеблется в довольно широких пределах – от 3 до 3000 мкг/кг сухой массы. Больше этого элемента обнаружено в лишайниках и мхах, меньше – в луговых травах и овощных культурах (Bowen Н.Ж., 1979).

Изотопы неодима могут поступать в организм животных и человека через желудочно-кишечный тракт, кожу и органы дыхания. По данным И.Я. Василенко (1990), коэффициент резорбции из желудочно-кишечного тракта человека $3 \cdot 10^{-4}$. Содержание ^{147}Nd в скелете составляет 31,2 % всо- савшегося количества, в печени и выделениях с калом – 37,2 %.

4.4.24. Никель

Сей полуметалл сохраняет в огне горючие свои части довольно долго, а если оных и лишится, то посредством малейшего оных частей присоединения опять легко возвращается.

А.Ф. Кронстедт, 1751

Если открыты будут богатые месторождения никеля, то этому металлу предстоит обширное практическое применение как в чистом состоянии, так и в форме сплавов.

Д.И. Менделеев, 1869

4.4.24.1. Химия и история открытия никеля

Никель – химический элемент первой триады VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 28 и атомной массой 58,70; серебристо-белый металл, ковкий и пластичный. Природный никель состоит из смеси пяти стабильных изотопов: ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni и ^{64}Ni , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 68,27; 26,10; 1,13; 3,59 и 0,91 %. Кроме того, известны два радиоактивных изотопа никеля: ^{59}Ni и ^{63}Ni с периодом полураспада соответственно $7,6 \cdot 10^4$ и 100 лет.

Электронная структура атома никеля: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$; атомный радиус 124,6, ковалентный – 115, ионный: Ni^{2+} – 78, Ni^{3+} – 62 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,91, по Оллреду 1,75; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,05, по Клементи 5,71, по Фрезе-Фишеру 7,86 (Эмсли Дж., 1993).

Как сообщают немецкие средневековые предания, никель является «дьявольским» металлом. Название «никель» происходит от немецкого купферникель – «медный дьявол», по названию минерала, описанного в 1694 г. шведским минералогом У. Иерне и ошибочно принятого им за медную руду. Все попытки выплавить из этого минерала медь привели к неудаче. И металлурги решили, что это происки Ника – злого духа гор. Вообще говоря, человечество было знакомо с никелем давно. Еще в III в. до н. э. древние китайцы выплавляли сплав, состоящий из меди, никеля и цинка. В древнем среднеазиатском государстве Бактрии из этого сплава готовили монеты, одна из них сейчас хранится в британском музее в Лондоне.

Заблуждения относительно состава купферникеля продолжались даже после того, как этот минерал был описан. В 1726 г. немецкий аптекарь И. Линк исследовал его и установил, что при растворении в азотной кислоте он дает зеленую окраску, а потому, скорее всего, является кобальтовой рудой с примесями меди. Когда шведские горняки нашли красноватый минерал, который, будучи добавлен к стеклу, не давал синей окраски, они назвали его «кобольд, потерявший душу». Это также был один из никелевых минералов. В 1751 г. исследованием минерала, найденного на кобальтовом руднике, занялся шведский минералог и химик А.Ф. Кронстедт. В одном из опытов он опустил кусочек железа в кислый раствор этой руды. При наличии в растворе меди она должна была выделиться на железе в свободном состоянии. К его великому удивлению, этого не произошло. Раствор меди не содержал. Это шло вразрез с тогдашними пред-

ставлениями об исследуемой руде. Тогда А.Ф. Кронстедт занялся тщательным изучением зеленых кристаллов, которые были вкраплены в руду. В результате длинной серии экспериментов он выделил из купферникеля металл, на медь совершенно не похожий. А.Ф. Кронстедт описал этот металл как твердый и хрупкий, слабо притягивающийся магнитом, при нагревании переходящий в черный порошок, при растворении дающий великолепную зеленую окраску. «Купферникель – руда, которая содержит наибольшее количество... описанного полуметалла, – писал А.Ф. Кронстедт, – поэтому я дал ему то же имя, или, для удобства, я назвал его никелем» (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Открытие долго оспаривалось: современники полагали, что никель – это не самостоятельный металл, а сплав уже известных металлов с мышьяком и серой. А.Ф. Кронстедт настаивал на индивидуальности никеля, ссылаясь в качестве «вещественных доказательств», в частности, на зеленую окраску его соединений и легкость взаимодействия этого «полуметалла» с серой. Ему приходилось бороться не только с физико-химическими, но и с астрологическими доводами своих оппонентов. «Число металлов превосходит уже число планет, в солнечном круге находящихся, – писал А.Ф. Кронстедт, – поэтому ныне размножения числа металлов опасаться не надлежит».

Так и не дождавшись признания своего открытия, А.Ф. Кронстедт умер в 1765 г. И даже через 10 лет после его смерти во Французской энциклопедии, высшем своде знаний эпохи, было напечатано: «Кажется, что еще должны быть проведены дальнейшие опыты, чтобы убедить нас, есть ли этот королек «никеля», о котором говорит г. Кронстедт, особый полуметалл или его скорее следует считать соединением железа, мышьяка, висмута, кобальта и даже меди с серой». Конец сомнениям положил в 1775 г. Т. Бергман, который показал, что названная выше смесь элементов, в каких пропорциях они бы ни присутствовали, не может воспроизвести свойств никеля. Правда, окончательно споры улеглись лишь в начале XIX в., когда нескольким крупным химикам впервые удалось выделить чистый никель. Среди них был Ж.Л. Пруст, автор закона постоянства состава химических соединений. Другой французский химик, Л.Ж. Тенар, окончательно выяснил магнитные свойства никеля.

Полувековые усилия исследователей были подытожены в 1804 г. в статье И. Рихтера «Об абсолютно чистом никеле, благородном металле, его получении и особых свойствах». В истории элемента № 28 статья И. Рихтера вышла как пророческая: в ней были указаны почти все характерные особенности никеля, сделавшие его одним из главнейших металлов современной техники, – большая сопротивляемость коррозии, жаростойкость, высокая пластичность и ковкость, магнитные свойства (Кипнис А.Я., 1972).

В химическом отношении никель сходен с железом и кобальтом, но также и с медью и благородными металлами. В соединениях проявляет переменную валентность; чаще всего двухвалентен. Никель – металл средней активности; поглощает значительные количества H_2 , CO_2 и других газов. Взаимодействие с кислородом начинается при температуре 500 С; в мелкодисперсном состоянии никель пирофорен – на воздухе самовоспламеняется. Из окислов наиболее важна закись NiO – зеленоватые кристаллы, практически не-

растворимые в воде. Гидроокись выпадает из растворов никелевых солей при прибавлении щелочей в виде объемистого осадка яблочно-зеленого цвета. При нагревании никель соединяется с галогенами, образуя NiX_2 . Сгорая в парах серы, дает сульфид, близкий по составу к Ni_3S_2 . Моносульфид NiS может быть получен нагреванием NiO с серой. С азотом никель не реагирует даже при высоких температурах (до $1400^\circ C$). Растворимость азота в твердом никеле приблизительно 0,07 % по массе (при $t=445^\circ C$). Нитрид Ni_3N может быть получен пропусканием NH_3 над NiF_2 , $NiBr_2$ или порошком металла при температуре $445^\circ C$. Под действием паров фосфора при высокой температуре образуется фосфид Ni_3P_2 в виде серой массы. В системе $Ni-As$ установлено существование трех арсенидов: Ni_5As_2 , Ni_3As и $NiAs$. Неустойчивый карбид Ni_3C может быть получен медленным науглероживанием порошка никеля в атмосфере CO при температуре $300^\circ C$.

В ряду напряжений никель стоит правее железа (их нормальные потенциалы соответственно $-0,44$ В и $-0,24$ В) и поэтому медленнее, чем железо, растворяется в разбавленных кислотах. По отношению к воде никель устойчив. Органические кислоты действуют на никель лишь после длительного соприкосновения с ним. Серная и соляная кислоты медленно растворяют никель; разбавленная азотная – очень легко; концентрированная азотная кислота пассивирует никель, однако в меньшей степени, чем железо. При взаимодействии с кислотами образуются соли двухвалентного никеля. Почти все соли двухвалентного никеля и сильных кислот хорошо растворимы в воде, растворы их вследствие гидролиза имеют кислую реакцию. Труднорастворимы соли таких сравнительно слабых кислот, как угольная и фосфорная. Большинство солей никеля разлагается при прокаливании. Одна из наиболее употребительных солей – сульфат $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – никелевый купорос. Сильные щелочи на никель не действуют, но он растворяется в аммиачных растворах в присутствии $(NH_4)_2CO_3$ с образованием растворимых аммиакатов, окрашенных в интенсивно-синий цвет; для большинства из них характерно наличие комплексов $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(OH)_2(NH_3)_4]$. На избирательном образовании аммиакатов основываются гидрометаллургические методы извлечения никеля из руд. $NaOCl$ и $NaOBr$ осаждают из растворов солей Ni^{2+} гидроокись $Ni(OH)_3$ черного цвета. В комплексных соединениях никель обычно двухвалентен. При повышенных температурах никель взаимодействует с окислами азота, SO_2 и NH_3 . При действии CO на его тонко измельченный порошок при нагревании образуется карбонил $Ni(CO)_4$ (Грибовская И.Ф., 1974).

4.4.24.2. Биогеохимия никеля

Кларк никеля земной коры равен $1 \cdot 10^{-2}$ %, почвы – $5 \cdot 10^{-3}$ %, морской воды – $3 \cdot 10^{-7}$ %, растений – $5 \cdot 10^{-5}$ %, животных – $1 \cdot 10^{-6}$ % (Виноградов А.П., 1957).

Никель – элемент земных глубин. Существует гипотеза, что земное ядро состоит из никелистого железа; в соответствии с этим в земном ядре содержится около 10 % никеля (Перельман А.И., 1989).

Наиболее высокое содержание никеля характерно для ультраосновных пород (1400-2000 мг/кг); с увеличением кислотности горных пород его концентрации уменьшаются до 5-20 мг/кг. В осадочных породах они из-

меняются от 5 до 90 мг/кг, причем наиболее высокие значения характерны для глинистых отложений, а наиболее низкие – для песчаников (табл. 80; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 80. Содержание никеля в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	1400-2000	Глины	40-90
Основные	130-160	Сланцы	50-70
Средние	5-55	Песчаники	5-20
Кислые	5-20	Известняки	7-20

В изверженных породах никель изоморфен двухвалентным катионам железа и магния, что объясняется близостью ионных радиусов этих элементов (у Mg^{2+} и Ni^{2+} 78 пм). В биосфере тесные связи никеля, железа и магния нарушаются, и каждый из них мигрирует по-разному. Известно 53 собственных минерала никеля, большинство их образовалось при высоких температурах и давлениях (Перельман А.И., 1989). К наиболее распространенным никельсодержащим минералам относятся пентландит, миллерит, халькопирит, кубанит, пирротин, магнетит, сперрилит, гарниерит, непуит, никелевый керолит, ферригаллуазит, нотронит, керолит, серпентин, гетит и асболаны (Глазовский А.А., 1974).

Никель энергично мигрирует в магматических, гидротермальных и гипергенных процессах, с которыми связано образование его месторождений. При дифференциации базальтовой магмы возникают медно-никелевые сульфидные месторождения, в гидротермальных системах – сульфидные никель-кобальтовые, а в биосфере – силикатные месторождения никеля в коре выветривания ультраосновных пород. Таким образом, никель проявляет и сидерофильные (в ультраосновной магме, земной коре), и хальгеофильные (при дифференциации основной магмы, в гидротермах), и титофильные (в биосфере) свойства (Перельман А.И., 1989).

В континентальных отложениях никель присутствует главным образом в виде сульфидов и арсенидов и часто замещает железо в железомagneзиальных соединениях. Он также ассоциируется с карбонатами, фосфатами и силикатами. При выветривании горных пород никель легко высвобождается, а затем осаждается преимущественно с оксидами железа и марганца. Однако, подобно двухвалентным катионам марганца и железа, двухвалентный никель относительно стабилен в водных растворах и способен мигрировать на значительные расстояния. При выветривании никельсодержащих горных пород возможно образование глинистого минерала гарниерита $(Ni,Mg)SiO_3 \cdot nH_2O$. Последнее главным образом происходит в условиях тропического климата. Органическое вещество обнаруживает способность к абсорбции никеля, вероятно поэтому он концентрируется в угле и нефти (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Общее количество никеля в водах Мирового океана в 10^4 раз больше, чем в водах суши, что соответственно составляет $8,4 \cdot 10^{11}$ и $3,7 \cdot 10^7$ кг (Nriagu J.O., 1980). Источниками поступления никеля в океан являются: речной сток – $1,35 \cdot 10^9$ кг/год; атмосферные выпадения – $2,5 \cdot 10^7$ кг/год; промышленный и городской сбросы – $3,8 \cdot 10^6$ кг/год; поступление из донных отложений – $3,5 \cdot 10^7$ кг/год. Время пребывания никеля в океане составляет примерно $2,3 \cdot 10^4$ лет. Аккумуляция никеля в океанических донных отложениях, рассчитанная на основе объема осаждения гидроксидов марганца и отношения Mn/Ni в конкрециях, соотносится с количеством никеля, находящегося в продуктах разрушения континентальных пород, поступающих с речными стоками, и составляет $1,5 \cdot 10^9$ кг/год (Hodge V.O., Johnson S.R., Goldberg E.D., 1978).

Глобальное поступление никеля из природных источников составляет 47,36 тыс. т/год. Эродированные почвенные частицы поставляют до 77 % общего количества природного никеля, вулканические частицы – до 15 %. Современное антропогенное поступление никеля в окружающую среду на 180 % превышает природное. Основным источником антропогенного поступления данного элемента в окружающую среду является сжигание дизельного топлива, что составляет 57 % общего антропогенного поступления. Около 25 % поступает при получении никеля и его промышленном использовании (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

Содержание растворенного никеля в незагрязненных водах суши обычно колеблется в пределах 1-3 мкг/л. Под влиянием различных источников загрязнения его содержание может увеличиваться до 10-50 мкг/л, в то время как в водах, приуроченных к интрузивным породам, оно составляет 200 мкг/л. В озерах, расположенных вблизи заводов по выплавке никеля, атмосферное поступление обуславливает содержание растворенного никеля в 1-183 мкг/л. Хотя концентрация растворенного никеля в незагрязненных прибрежных морских водах значительно ниже (до 1,8 мкг/л), под влиянием антропогенного загрязнения она может возрасти до 2,5-15 мкг/л (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

Атмосферные осадки в отдельных районах мира характеризуются низким уровнем содержания никеля – 0,02-5,0 мкг/л. Это свидетельствует о невысокой степени загрязнения снега и льда. Концентрация никеля в атмосфере значительно повышается над городскими районами и в зависимости от вида промышленного загрязнения колеблется от 3 до 100 мкг/л. В большинстве случаев атмосферные осадки не поставляют значительных количеств никеля в природные воды и континенты.

Никель не является широко распространенным загрязняющим химическим элементом в донных отложениях водных систем. Его среднее содержание в пресноводных отложениях колеблется в пределах 19-120, в моренных отложениях – 7-41 мг/кг сухой массы (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

Миграция никеля в природных водах происходит в форме двухвалентного иона, выпадение гидроокиси которого при содержании 0,001 мкг/л наблюдается лишь при pH 12. Никель способен адсорбироваться только дисперсными веществами (Овчинников А.М., 1970). Двухвалентный никель образует стабильные комплексы с неорганическими и органическими

лигандами. Неорганические комплексы включают галоиды, сульфаты, фосфаты, карбонаты и карбонилы. Органические лиганды с кислородом, азотом и особенно с донорными атомами серы образуют высокоустойчивые комплексы с никелем, тогда как гуминовые и фульвокислоты – умеренно устойчивые. Если соотношение фульвокислота/никель превышает 2, то образуются растворимые соединения никеля с этими кислотами. Если же указанное отношение меньше 2, то никель имеет тенденцию к образованию при pH 8-9 нерастворимых соединений. Это может привести к его аккумуляции во взвешенном твердом веществе и, в конечном счете, в донных отложениях. Относительное количество никеля, связанного с взвешенными речными частицами, может быть различным. По данным A.L. Wilson (1976), содержание никеля, связанного со взвешенными частицами, колеблется от 5-30 до 97-98 %.

Осажденные или соосажденные на поверхности частиц, а также кристаллические формы нахождения никеля составляют 80 % общего его количества, примерно 15 % связано с органическими веществами и 5 % составляют растворимые и сорбированные формы. Содержание никеля во взвешенных частицах обратно пропорционально их размерам. Свыше 90 % валового никеля переносится частицами размером 0,2-20 мкм. Предполагается, что никель кристаллических форм биологически недоступен, и, следовательно, можно считать, что биологически активный никель переносится на 70 % в виде осажденных на поверхности частиц форм и на 8 % в растворимой и сорбированной формах. Концентрация и форма нахождения никеля в водных системах зависит от соотношения следующих процессов: коагуляции, осаждения, сорбции, комплексообразования и хелатообразования с растворенными органическими и неорганическими лигандами (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

Никель в почве обычно содержится в количестве 20-50 мг/кг, а в загрязненных почвах – до 1000 мг/кг. Допустимая предельная концентрация этого элемента в почве – 50 мг/кг (Рэуце К., Кырстя С., 1986). Самое высокое содержание никеля наблюдается в глинистых и суглинистых почвах, в почвах на основных и вулканических породах и в почвах, богатых органикой. Особенно высокими уровнями содержания отличаются торфянистые серпентинитовые почвы, в которых этот элемент присутствует в виде легкорастворимых органических комплексов. Почвы аридных и семиаридных регионов также характеризуются высокими концентрациями никеля.

Среднее содержание валового никеля в почвах бывшего СССР колеблется от 11 до 33 мг/кг. В дерново-подзолистых почвах этот элемент содержится в количестве 11 мг/кг, лесных – 33, каштановых и бурых – 20, черноземах – 30, солончаках и солонцах – 25 мг/кг. По данным Б.К. Шакури (1978), валовое содержание никеля в профиле несмытых горно-лесных коричневых почв Закавказья колеблется в пределах 14-55 мг/кг. Потери никеля в верхнем горизонте в среднесмытых разностях указанных почв составляют 10-20 мг/кг. Послелесные коричневые (садовые) почвы содержат его в пределах 40-140 мг/кг. Максимальное количество никеля обнаруживается в верхнем горизонте. Количество никеля в профиле черноземов близко к его содержанию в горно-луговых почвах и

колеблется в пределах 14-46 мг/кг. В эродированных разностях горных черноземов никель содержится в минимальном количестве – 10-28 мг/кг. Для каштановых и светло-каштановых почв характерна аккумуляция никеля в верхних горизонтах. Содержание никеля в профиле этих почв составляет 17-45 мг/кг. В перегнойном горизонте дерново-подзолистых почв, развитых на эоловых песчаных отложениях, никеля содержится $(0,5-1,4) \cdot 10^{-3} \%$ (Лукашев К.И., Петухова Н.Н., 1970). Содержание никеля в почвах во многом определяется его количеством в материнских породах. Однако уровень концентрации никеля в верхнем слое почв зависит также от почвообразующих процессов и техногенного загрязнения.

Распределение никеля в почвенном профиле зависит от содержания, как органического вещества, так и аморфных оксидов и глинистой фракции, которые определяются типом почвы. Концентрация никеля в почвенном растворе в основном равна 0,005-0,05 мг/л. В почвах никель присутствует в составе почвенных минералов, в связанном с оксидами железа и марганца состоянии, а также может быть представлен легкорастворимыми хелатами и в ионной форме. В почвенном растворе возможны следующие ионные формы этого элемента: Ni^{2+} , $NiOH^-$, $HNiO_2^-$ и $Ni(OH)_2^-$. Растворимость никеля в почвах находится в обратной зависимости от величины рН. С развитием восстановительных процессов подвижность этого элемента в почвах возрастает (Никифорова Е.М., Безрукова Т.П., 1979).

На присутствие никеля в золе растений впервые в 1881 г. указал Г. Форхгаммер. Этот элемент широко распространен в растительном царстве (Малюга Д.П., 1946). Причем содержание его в растениях, растущих даже на незагрязненных почвах, может существенно изменяться, поскольку зависит как от вида, так и от экологических условий. Но все же количество никеля в большинстве культурных растений приблизительно одинаковое. Средние уровни его содержания в злаковых кормовых растениях изменяются от 0,1 до 1,7, а в клевере – от 1,2 до 2,7 мг/кг сухой массы. Большинство овощных культур, употребляемых в пищу человеком, содержат его от 0,2 до 3,7 мг/кг сухой массы. В среднем содержание никеля в овощах оценивается в 0,50 мг/кг сухой массы (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Никель поглощается растениями из почв и природных вод, а животными и человеком – преимущественно с растительной пищей (Лукашев К.И., Петухова Н.Н., 1970). Как показали исследования И.В. Андреева, В.В. Говорина и Б.А. Ягодина (2001), накопление никеля растениями продолжается в течение всего периода вегетации и достигает максимума к моменту полной спелости урожая. По их данным, никель в большей степени накапливается в генеративных органах, чем в вегетативных. Большее содержание никеля в генеративных органах эти исследователи связывают с его участием в воспроизводительной функции растений. Аналогичные данные получены и в более ранних работах (Грибовская И.Ф., Летунова С.В., Романова С.Н., 1968).

По способности к накоплению никеля культурные растения подразделяются на две группы. К первой группе с относительно низким накоплением никеля в урожае относятся зерновые культуры – пшеница, ячмень, рожь. Во вторую группу входят растения с относительно высоким накоплением этого элемента – бобовые, овес (Тихомиров Ф.А., Кузнецова Н.Н.,

Магина Л.Г., 1987). Интенсивность биологического поглощения никеля равна 0,03 (Никифорова Е.М., Безрукова Т.П., 1979).

Первые сведения о влиянии никеля на продуктивность растений были приведены в нашей стране в 1934 г. профессором А.З. Ламбиным. Он констатировал увеличение урожая зерна яровой пшеницы при внесении никеля на 10-28 % по сравнению с контролем (Ламбин А.З., 1937). Положительная реакция пшеницы, картофеля и кормовых бобов на этот элемент была зафиксирована и английскими исследователями W. Roach и C. Barclay (1946). А. Fujwara и Т. Kikuchi (1950) показали высокую отзывчивость сои на внесение никеля в условиях Японии. E. Davis (1954) отмечает целесообразность применения никельсодержащих удобрений на пастбищах Новой Зеландии. А.В. Майданюк, С.П. Романщак и М.Е. Хомчак (1980) показали положительное влияние никеля на рост, развитие и продуктивность растений гороха.

Эффективность никеля как элемента питания определяется тем влиянием, которое он оказывает на физиолого-биохимические процессы в растениях. При очень низких дозах влияние никеля на эти процессы в ряде случаев благоприятно для роста, развития и продуктивности растений, при более высоких дозах он отрицательно действует на растения, нарушая нормальный ход обмена веществ (Алов А.С., 1964).

А. Fujwara и Т. Kikuchi (1950) первыми установили необходимость никеля для роста и развития сои. R. Venkata (1961) сообщил об устранении у *Camelia sinensis* болезни пузырчатка бледная (Blister bleight) с помощью никеля.

Как свидетельствуют экспериментальные данные, опубликованные в научной литературе, никель выводит растения из состояния покоя, регулирует образование гистонов, способствует перемещению азота и прорастанию семян. Под влиянием этого элемента изменяется активность фермента уреазы, катализирующего гидролиз мочевины. Нуждаются в никеле аргиназа, оксалоацетатдекарбоксилаза, пептидаза, енолфосфопируват-аденозинтрифосфатпиролаза, нитратредуктаза и гидратаза. Никель является стабилизирующим фактором для антоциановых ферментов, действие которых связано с резким активированием аскорбинат- и фенолоксидаз. Этот элемент ингибирует в определенных условиях кислую фосфатазу. Никель участвует в процессе трансаминирования, ускоряет окисление гидрильных групп в дисульфидные. Входя в состав полярных липидов, никель стимулирует процесс фотосинтеза.

Получены данные о положительном влиянии никеля на активность фермента нитратредуктазы, играющей ключевую роль как в восстановлении нитратов, так и в азотфиксации. Никель обладает способностью задерживать преждевременное старение листьев. Под воздействием этого элемента улучшается обеспеченность фотосинтетического аппарата растений пластидными пигментами (Майданюк А.В., Романщак С.П., Хомчак М.Е., 1980). Установлено положительное влияние никеля на емкость катионного обмена корней. Есть данные, показывающие, что никель может задерживать поступление железа в растение.

Существует взаимосвязь между обеспеченностью растений никелем и интенсивностью дыхания. Действие никеля на этот важнейший энергетиче-

ческий процесс А.С. Алов (1964) объясняет его непосредственным влиянием на окисление фенолов и косвенным – на активность полифенолоксидазы и хинонредуктазы.

По данным D.A. Dalton, H.J. Evans и E.A. Jenne (1986), деятельность микроорганизмов, метаболизирующих молекулярный водород и мочевины, сильно зависит от их обеспеченности никелем.

Характер действия никеля целиком определяется концентрацией этого элемента в питательном растворе. В опытах E. Bastisse (1949) оптимальная доза никеля в водных культурах, содержащих все элементы питания, составляла 0,15 мг/л. Y. Legg и P. Ozmerod (1957) наблюдали токсическое действие на растения хмеля при концентрации никеля выше 1 мг/кг в условиях песчаной культуры. На 13-й день у растений отмечался междужилковый хлороз тканей, а при наиболее высоких дозах (выше 20 мг/кг) – некроз жилок и частично смежных тканей листа верхушки стебля. Для риса, как было установлено M. Chino (1981), предельное содержание никеля в почве 30 мг/кг; при более высоком его количестве снижается урожай.

Исследование симптомов, характерных для действия токсических концентраций никеля в питательном растворе на растения и вызываемых ими анатомических нарушений, были проведены O. Vergnano и J. Huner (1953) в опытах с песчаными культурами овса на питательной смеси, включающей все макро- и микроэлементы. Никель вносили в концентрациях 0,1-30 мг/кг в форме сульфата. При невысоких концентрациях – 0,5-1,5 мг/кг на 10-й день после прорастания семян было отмечено появление на верхушках первых листьев небольших пятен, которые через 12 ч превращались в продольные бесцветные некротические полосы, постепенно расширявшиеся и удлинявшиеся до середины листовой пластинки. Вторые и третьи листья оставались нормальными или показали очень слабые признаки хлороза и некроза. Более высокие концентрации никеля (2-5 мг/кг) усилили эти симптомы, а наивысшие дозы (10-30 мг/кг) вызвали значительную задержку роста, свертывание второго и третьего листьев, быстрое распространение хлороза и белых некротических полос вплоть до полного обесцвечивания и отмирания листьев. Воздействие никеля на корни при его содержании меньше 2 мг/кг не наблюдалось, при дозах 2-5 мг/кг они замедляли рост и приобретали буровато-желтую окраску, при 20-30 мг/кг – очень слабо развивались и были окрашены в темно-бурый цвет. При исключительно высоких концентрациях никеля в почвах у растений появляется склонность к стенофилии, синеватому оттенку листов, к потере опушения, т. е. типичные серпентиноморфозы (Петрунина Н.С., 1965, 1974; Раменская М.Л., 1974). Как установили С.Д. Foy, К.Л. Chaney и М.С. White (1978), наиболее обычный признак фитотоксического воздействия никеля – хлороз листьев индуцируется железистой недостаточностью.

Никель является необходимым для животных и человека ультрамикроэлементом. Он обнаружен в печени, коже и эндокринных железах; накапливается в ороговевших тканях (Грибовская И.Ф., 1974). Содержание никеля у наземных животных ниже, чем у морских. Поступление никеля с пищей колеблется от 200 до 600 мкг/сут. Оно может возрастать в биогеохимических местностях с повышенным содержанием этого элемента (Ноздрюхина Л.Р., 1977).

Концентрация никеля в продуктах питания: в мясе – 0,01-0,1 мг/кг, в молочных продуктах – 0,03-0,05, в морепродуктах – 0,02-1,7, во фруктах, овощах и зерновых – 0,05-2,0, в орехах – до 5 мг/кг (Алексеев С.В., Пивоваров Ю.П., 2001). Суточная потребность взрослого человека в никеле составляет 0,63 мг (Коломийцева М.Г., Габович Р.Д., 1970). Баланс никеля для условного человека: поступление с пищей и водой 400 мкг/сут., с воздухом 0,6; выведение с мочой 11, с калом 370, с потом и волосами 20 и 1 соответственно; содержание в целостном организме 10000 мкг/сут. (Москалев Ю.И., 1985).

Никель активирует фермент аргиназу, влияет на окислительные процессы и углеводный обмен. Он повышает активность фермента пепсина и улучшает кроветворный процесс. Однако при повышенном содержании никеля в окружающей среде и продуктах питания он оказывает токсическое воздействие на организм (Сапрыкин Ф.Я., 1984). Эпидемиологические исследования рабочих, связанных с производством рафинированного никеля, показывают, что он и его соединения могут вызывать раковые заболевания полостей носа и горла, а также легких. Злокачественные почечные опухоли могут возникать у крыс при внутривнутреннем введении никеля. Тератогенные эффекты, такие, как экзенцефалия, ломкость ребер и расщепление нёба, имеют место у млекопитающих, испытывающих воздействие различных соединений никеля (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987). При повышенном содержании никеля в роговице глаз возникает кератит и становится возможным появление бельма (никелевая слепота). Этой болезнью чаще страдают ягнята и телята (эндемический характер). У лиц, работающих с соединениями никеля, может возникнуть никелевая экзема кожи (Сапрыкин Ф.Я., 1984).

4.4.25. Ниобий

Элементарный ниобий – чрезвычайно тугоплавкий и высококипящий металл, очень стойкий во многих агрессивных средах. Все кислоты, за исключением плавиковой, не действуют на него. Кислоты-окислители «пассивируют» ниобий, покрывая его защитной окисной пленкой. Но при высоких температурах химическая активность ниобия повышается.

Т.С. Лобанова, Л.М. Элькин, 1977

4.4.25.1. Химия и история открытия ниобия

Ниобий – химический элемент V группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 41 и атомной массой 92,9064; металл серо-стального цвета. Природный ниобий состоит из одного устойчивого изотопа ^{93}Nb . Известны искусственные радиоактивные изотопы ниобия с массовыми числами 88-92, 94-102. Основные из них ^{88}Nb , ^{89}Nb , ^{90}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$, ^{94}Nb , ^{95}Nb , ^{96}Nb , ^{97}Nb и ^{98}Nb , имеющие период полураспада 14,3 с, 122 мин, 14,6 ч, 13,6 г., 20300 лет, 35,15 сут., 23,35 ч, 72,1 мин и 51,5 мин (Заикина Т.И., 1990).

Электронная структура атома ниобия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^4 4f^0 5s^1$; атомный радиус 142,9, ковалентный – 134, ионный: Nb^{4+} – 74, Nb^{5+} – 69 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,6, по Оллреду 1,23; эффек-

тивный заряд ядра: по Слейтеру 3,30, по Клементи 6,70, по Фрезе-Фишеру 6,90 (Эмсли Дж., 1993).

В 1650 г. европейские завоеватели Колумбии привезли тяжелый черный минерал, пронизанный тонкими пластинками блестящей, как золото, слюды. Поскольку этот минерал не имел ничего общего с золотом, его поместили как неизвестный минерал из Колумбии в Британский музей в Лондоне. В каталоге музея минерал был описан как «черная руда, присланная в музей господином Уинтропом из Массачузетса». В 1801 г. этот минерал исследовал английский химик Чарльз Хатчет, который выделил окисел неизвестного прежде элемента. Новый элемент ученый назвал колумбием, отмечая тем самым его заокеанское происхождение. А черный минерал получил название колумбита. О своем открытии Ч. Хатчет 26 ноября 1801 г. доложил на заседании Британского королевского общества. Но уже в следующем, 1802 г. произошло событие, придавшее определенную пикантность «пресному» открытию колумбия. В этот год шведский химик А. Экеберг, анализируя минералы, найденные близ деревушки Иттербю, обнаружил оксид неизвестного металла и в декабре описал его открытие. Белая масса оксида не растворялась, казалось бы, ни в чем, даже в большом избытке сильных кислот.

Тщетность попыток перевести оксид в раствор и послужила основанием для выбора названия нового металла. А. Экеберг назвал его танталом, имея в виду известное выражение «муки Тантала», характеризующее бесплодные, бесплодные попытки добиться цели. Соответственно исходный минерал получил наименование «танталит». А. Экеберг твердо был уверен, что ему действительно удалось открыть новый элемент, и его убеждения разделяли многие ученые. И тем неожиданнее оказалось исследование английского химика В. Волластона, который в 1809 г. заявил: между колумбием и танталом нет никакой разницы, это один и тот же элемент. Оксиды этих металлов имели близкую плотность и казались В. Волластону весьма похожими по химическим свойствам. Статья ученого прямо так и называлась «Об идентичности колумбия и тантала». Таким образом, получалось, что А. Экеберг фактически лишь переоткрыл колумбий, подтвердил открытие, сделанное Ч. Хатчетом. Поначалу такого же мнения придерживался и известнейший химик того времени Йенс Якоб Берцелиус, однако в дальнейшем он усомнился в этом. В письме к своему ученику немецкому химику Фридриху Велеру И. Берцелиус писал: «Посылаю тебе обратно твой X, который я вопрошал, как мог, но от которого я получил уклончивые ответы. Ты титан? – спрашивал я. Он отвечал: Велер же тебе сказал, что я не титан.

Я также установил это.

– Ты цирконий? – Нет, – отвечал он, – я же растворяюсь в соде, чего не делает циркониевая земля. – Ты олово? – Я содержу олово, но очень мало. – Ты тантал? Я с ним родствен, – отвечал он, – но я растворяюсь в едком кали и осаждаюсь из него желто-коричневым. – Ну что же ты тогда за дьявольская вещь? – спросил я. Тогда мне показалось, что он ответил: мне не дали имени.

Между прочим, я не вполне уверен, действительно ли я это слышал, потому что он был справа от меня, а я очень плохо слышу на правое ухо.

Так как твой слух лучше моего, то я тебе шлю этого сорванца назад, чтобы учинить ему новый допрос...»

Речь в этом письме шла об аналоге тантала – элементе, открытом англичанином Ч. Хатчетом в 1801 г. Но и Ф. Велеру не удалось внести ясность во взаимоотношения тантала с колумбием. Лишь три десятилетия спустя один из учеников И. Берцелиуса – Г. Розе раз и навсегда показал: тождества между колумбием и танталом в действительности не существует; следовательно, Ч. Хатчет и А. Экеберг на самом деле открывали разные химические элементы. Г. Розе анализировал колумбиты и танталиты из разных месторождений. И всякий раз убеждался, что в них наряду с танталом содержится еще какой-то элемент, близкий по свойствам к танталу. Этого незнакомца Г. Розе окрестил ниобием в честь Ниобы, дочери мифологического Тантала. Летом 1845 г. в руки ученого попал тот же минерал, в котором некогда Ч. Хатчет открыл колумбий, и Г. Розе выделил из него оксид ниобия, оказавшийся аналогичным оксиду колумбия. Наконец-то путаница разрешилась. Она объяснялась тем, что ниобий и тантал очень похожи по свойствам и всегда присутствуют вместе и в колумбитах, и в танталитах.

Металлический ниобий был впервые получен лишь в 1866 г. шведским ученым Бломстрандом при восстановлении хлорида ниобия водородом. В конце XIX в. были найдены еще два способа получения этого элемента. Сначала А. Муассан получил его в электропечи, восстанавливая окись ниобия углеродом, а затем В.М. Гольдшмидт сумел восстановить тот же элемент алюминием (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

По химическим свойствам ниобий близок к танталу. Оба они чрезвычайно устойчивы на холоде и при небольшом нагревании к действию многих агрессивных сред. Компактный ниобий заметно окисляется на воздухе только при температуре выше 200°C. На ниобий действуют: хлор при температуре выше 200°C, водород – при 250°C (интенсивно при 360°C), азот – при 400°C. Практически не действуют на ниобий очищенные от примеси кислорода жидкие натрий, калий и их сплавы, литий, висмут, свинец, ртуть и олово, применяемые в качестве жидкометаллических теплоносителей в атомных реакторах.

Ниобий устойчив к действию многих кислот и растворов солей. На него не действуют царская водка, соляная и серная кислоты при температуре 20°C, азотная, фосфорная и хлорная кислоты, водные растворы аммиака. Плавиковая кислота, ее смесь с азотной кислотой и щелочи растворяют ниобий. В кислых электролитах на ниобии образуется анодная окисная пленка с высокими диэлектрическими характеристиками, что позволяет использовать ниобий и его сплавы с танталом взамен дефицитного чистого тантала для изготовления миниатюрных электролитических конденсаторов большой емкости с малыми токами утечки.

Наиболее устойчивы соединения пентавалентного ниобия, но известны и соединения со степенями окисления –4, +3, +2 и +1, к образованию которых ниобий склонен более чем тантал. Например, в системе ниобий–кислород установлены фазы: пятиокись Nb_2O_5 ($t_{пл}$ 1512°C, цвет белый), нестехиометрические $NbO_{2,47}$ и $NbO_{2,42}$, двуокись NbO_2 ($t_{пл}$ 2080°C, цвет черный), окись NbO ($t_{пл}$ 1935°C, цвет серый) и твердый раствор кислорода в

ниобии NbO_2 – полупроводник; NbO , сплавленная в слиток, обладает металлическим блеском и электропроводностью металлического типа, заметно испаряется при 1700°C , интенсивно – при температуре $2300\text{-}2350^\circ\text{C}$, что используют для вакуумной очистки ниобия от кислорода; Nb_2O_5 имеет кислотный характер; ниобиевые кислоты не выделены в виде определенных химических соединений, но известны их соли – ниобаты.

С водородом ниобий образует твердый раствор внедрения (до 10 атм. % ниобия) и гидрид состава от $\text{NbH}_{0,7}$ до NbH . Растворимость водорода в ниобии при температуре 20°C – 104 г/см^3 , при 500°C – $74,4$, при 900°C – $4,0\text{ г/см}^3$. Поглощение водорода обратимо: при нагревании, особенно в вакууме, водород выделяется; это используют для очистки ниобия от водорода (сообщающего металлу хрупкость) и для гидрирования компактного ниобия: хрупкий гидрид измельчают и дегидрируют в вакууме, получая чистый порошок ниобия для электролитических конденсаторов. Растворимость азота в ниобии составляет $0,005$, $0,04$ и $0,07\%$ по массе соответственно при температурах 300 , 1000 и 1500°C . Рафинируют ниобий от азота в глубоком вакууме нагреванием выше 1900°C или вакуумной плавкой. Высший нитрид NbN светло-серого цвета с желтоватым оттенком; температура перехода в сверхпроводящее состояние $15,6\text{ К}$. С углеродом при температуре $1800\text{-}2000^\circ\text{C}$ ниобий образует 3 фазы: α -фаза – твердый раствор внедрения углерода в ниобии, содержащий до 2 атм. % С при 2335°C ; β -фаза – Nb_2C , δ -фаза – NbC . С галогенами ниобий дает галогениды, оксигалогениды и комплексные соли. Из них наиболее важны и лучше других изучены пентафторид NbF_5 , пентахлорид NbCl_5 , окситрихлорид NbOCl_3 , фторониобат калия K_2NbF_7 и оксифторониобат калия $\text{K}_2\text{NbOF}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$. Небольшое различие в давлении паров NbCl_5 и TaCl_5 используют для их весьма полного разделения и очистки методом ректификации (Колчин О.П., 1974).

4.4.25.2. Биогеохимия ниобия

В природе ниобий встречается только в виде соединений, входящих в состав многочисленных комплексных минералов вместе с танталом, железом, марганцем, оловом, вольфрамом, рением, титаном, цирконием, торием, ураном, щелочными и щелочноземельными элементами. Кларк ниобия в земной коре равен $2\cdot 10^{-3}\%$. Технофильность этого элемента $6\cdot 10^6$. Обнаружено 23 минерала ниобия и около 130 минералов других элементов, содержащих повышенные количества ниобия. Это в основном сложные и простые оксиды. Наиболее важными минералами ниобия являются колумбит $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{NbO}_3)_2$, лопарит $(\text{Na},\text{Ca},\text{Ce})(\text{Nb},\text{Ti})\text{O}_3$, пироксид $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, фергюсонит $(\text{Y},\text{Er},\text{Ce},\text{U})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})\text{O}_4$, стибиколумбит SbNbO_4 , эвксенит $(\text{Y},\text{Ce},\text{Ca},\text{Th}\dots)(\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})_2\text{O}_6$, ильменорутит $(\text{Ti},\text{Nb},\text{Fe})\text{O}_2$ и самарскит $(\text{Y},\text{Er}\dots)[(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_7]_3$ (Рипан Р., Четяну И., 1972).

В таблице 81 приведены данные А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989) о содержании ниобия в разных типах горных пород; они показывают, что повышенные его концентрации характерны для магматических пород среднего и кислого состава – $15\text{-}60\text{ мг/кг}$, а также для глин и сланцев – $15\text{-}20\text{ мг/кг}$.

Таблица 81. Содержание ниобия в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	1–15	Глины	15–20
Основные	10–20	Сланцы	15–20
Средние	20–35	Песчаники	0,05
Кислые	15–60	Известняки	0,05

Наиболее стабильное состояние окисления ниобия в условиях земной коры +5. Многие его соединения слабо растворимы как в кислой, так и в щелочной средах. Однако в присутствии органических комплексообразующих агентов его подвижность возрастает. Поведение ниобия в процессе выветривания горных пород во многом определяется характером первичных минералов. В частности, он может высвободиться (например, из биотита, амфиболита) или оставаться в более устойчивых минералах (например, сфене, цирконе). Имеются многочисленные данные о накоплении ниобия в некоторых элювиальных отложениях (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

В водах морей и океанов содержится $9 \cdot 10^{-11}$ – $1 \cdot 10^{-9}$ % ниобия (Филлов В.А., 1989; Эмсли Дж., 1993).

Среднее содержание ниобия в стандартных образцах почв оценивается в 24 мг/кг, тогда как его содержание в пахотных почвах, образовавшихся на различных горных породах, изменяется в пределах 31–300 мг/кг, причем наиболее высокие значения характерны для почв на трахитах, обогащенных этим элементом. Судя по приводимым А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиасаом (1978) данным, существенных различий в содержании ниобия между различными типами почв США не выявлено (табл. 82).

Таблица 82. Содержание ниобия в поверхностном слое различных типов почв, мг/кг

Почвы	Диапазон	Среднее
Песчаные	5–30	10
Легкие суглинистые	5–30	12
Лёссовые почвы	5–20	12
Глинистые и суглинистые	5–30	13
Аллювиальные	5–20	10
Почвы на гранитах и гнейсах	5–30	13
Почвы на вулканических породах	5–30	14
Почвы на известняках	5–20	12
Почвы на ледниковых отложениях	5–15	7
Светлые почвы пустынь	5–30	15
Черноземы	5–30	10
Органические легкие почвы	5–50	11
Лесные почвы	5–100	14

В латеритных почвах Западной Африки содержание ниобия составляет 24 мг/кг (Wedepohl К.Н., 1974). В красных морских глинах содержание этого элемента составляет 20 мг/кг (Виноградов А.П., 1957).

Типичное содержание ниобия в растениях составляет около 1 мг/кг сухой массы (Тютинина Н.А., Алесковский В.Б., Васильев П.И., 1956). Однако в природе существуют растения, которые могут активно извлекать ниобий из почв, обогащенных этим металлом. Например многие многолетние травянистые растения из семейства розоцветных (поленика, мамура) в районе ниобиевого оруднения содержали до 10 мг/кг сухой массы. Согласно представленным Н.Ж. Bowen (1979) данным, мхи и лишайники могут накапливать ниобий в количестве 0,02-0,45 мг/кг сухой массы и 15-20 мг/кг золы.

Ниобий в значительных количествах обнаруживается практически во всех пищевых продуктах. Крупа, мясо и молочные продукты содержат ниобия больше – 1 мкг/г, чем овощи, фрукты и рыба – 0,7 мкг/г.

Баланс ниобия для условного человека: поступление с пищей и водой 620 мкг/сут., экскреция с мочой и калом 360 и 260 соответственно, следовые количества этого элемента выделяются с потом и волосами 0,3 мкг/сут. (Москалев Ю.И., 1985).

В средах, близких по рН к внутренним средам организма, ниобий обладает крайне малой растворимостью, что и обуславливает плохое всасывание его в желудочно-кишечном тракте (Егоров Ю.Л., 1963). По данным Д.И. Семенова, Г.Н. Балашова и Н.Д. Борисова (1966), величина всасывания оксалата ниобия из желудочно-кишечного тракта животных после перорального введения составляет 0,002-0,003.

Анализ метаболизма ниобия у животных показал, что ниобий задерживается преимущественно в минеральной части кости, где концентрация его в 10 раз выше, а в почках, селезенке и семенниках в 3-5 раз выше средней концентрации в целом организме (Furchner J.E., Drake G.A., 1971). Мышечная ткань человека ниобия содержит $0,14 \cdot 10^{-4}$ %, костная ткань – $0,07 \cdot 10^{-4}$ %, кровь – 0,005 мг/л (Черных Н.А., Овчаренко М.М., 2002).

Согласно имеющимся данным, ниобий в организме может стимулировать биосинтез витамина С, оказывать влияние на обмен кальция, фосфора и активность фосфатаз (Филов В.А., 1989).

4.4.26. Олово

Олово – серебристо-белый, пластичный металл с плотностью 7,3 г/см³, с температурой плавления 232°C и хорошо выраженным кристаллическим строением. При сгибании оловянной пластинки слышен «оловянный крик», т. е. характерный треск, обусловленный трением кристаллов. Оловянную фольгу называют станиолью.

Г.П. Хомченко, И.К. Цитович, 1987

4.4.26.1. Химия и история открытия олова

Олово – химический элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 50 и атомной массой 118,69; мягкий, серебристо-белый металл. Природное олово состоит из 10 ста-

бильных изотопов: ^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{115}Sn , ^{116}Sn , ^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{122}Sn и ^{124}Sn , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 0,95, 0,65, 0,34, 14,24, 7,57, 24,01, 8,58, 32,97, 4,71 и 5,98 %. Кроме того, известно 19 радиоактивных изотопов олова. Из них наиболее изучены: ^{110}Sn , ^{111}Sn , ^{113}Sn , $^{117\text{m}}\text{Sn}$, $^{119\text{m}}\text{Sn}$, $^{121\text{m}}\text{Sn}$, ^{121}Sn , $^{123\text{m}}\text{Sn}$, ^{123}Sn , ^{125}Sn , ^{126}Sn , ^{127}Sn и ^{128}Sn , имеющие период полураспада соответственно 4 ч, 35,3 мин, 115,1 сут., 13,61 сут., 293 сут., 55 лет, 27,06 ч, 40,08 мин, 129,2 сут., 9,64 сут., $1 \cdot 10^5$ лет, 2,1 ч и 59,1 мин. Олово встречается в двух аллотропических модификациях: β -олово – обычное белое олово, устойчивое при температуре выше $13,2^\circ\text{C}$, и α -олово – серое устойчивое ниже $13,2^\circ\text{C}$. Чем ниже температура, тем больше скорость перехода белого олова в серое; при этом белое олово рассыпается в мелкий серый порошок. Такое явление получило образное название «оловянной чумы». При переплавке серое олово переходит в белую модификацию.

Электронная структура атома олова: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^2$; атомный радиус 140,5, ионный: Sn^{2+} – 93, Sn^{4+} – 74, ковалентный: Sn^{2+} – 140, Sn^{4+} – 294 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,96, по Оллреду 1,72; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 5,65, по Клементи 9,10, по Фрезе-Фишеру 11,11 (Осипов В.А., 1990; Эмсли Дж., 1993).

Олово – один из немногих металлов, известных человеку еще с доисторических времен. Олово и медь были открыты раньше железа, а сплав их, бронза, – это, по-видимому, самый первый «искусственный» материал, первый сплав, приготовленный человеком. Результаты археологических раскопок позволяют считать, что с оловом люди познакомились примерно 6-6,5 тыс. лет назад, т. е. в тот же период, что и с медью. Производство олова было широко известно на побережье Средиземного моря, в Персии, в Индии. Египтяне вывозили олово, необходимое для производства бронзы, из Персии. В своей книге «Древние египетские материалы и производство» А. Лукас отмечает, что, хотя в самом Египте оловянные руды не были известны, самые ранние изделия из этого материала, исключая бронзу, были найдены в гробницах фараонов XVIII династии (1580-1350 гг. до н. э.). Эти изделия (в частности, кольцо и бутылку) считают также вообще самыми ранними изделиями из олова. Олово было известно не только в странах Средиземноморского бассейна. Так, Юлий Цезарь упоминает о производстве олова в центральных районах Британии. Кортес, прибыв в Южную Америку в 1519 г., обнаружил, что оловянные монеты имели широкое хождение в Мексике.

Под названием «трапу» этот металл описан в древнеиндийской литературе. Латинское название олова *stannum* происходит от санскритского «ста», что означает «твердый». Символом Sn элемент обязан латинскому названию. Упоминание об олове встречается и у Гомера. Почти за 10 веков до новой эры финикийцы доставляли оловянную руду с Британских островов, называвшихся тогда Касситеридами. Отсюда название касситерита – важнейшего из минералов олова. состав его SnO_2 .

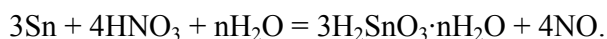
Олово в древности шло не только на изготовление бронзы. Из него изготавливали посуду, украшения. Плиний Старший и Диоскорид упоминают о лужении листов с целью предохранения от коррозии. Вплоть до XIII в.

единственной страной в Европе, где производилось олово, была Англия. Олово ценилось довольно высоко. В середине XVI в. оно было в одной цене с серебром и шло на изготовление предметов роскоши. Затем, в связи с расширением производства, олово стало находить большее применение. В частности, оно шло на изготовление белой жести (Скирстымонская Б.И., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

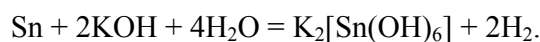
В соответствии с конфигурацией внешних электронов атома $5s^25p^2$, олово имеет две степени окисления: +2 и +4; последняя более устойчива; соединения двухвалентного олова – сильные восстановители. Сухим и влажным воздухом при температуре до 100°C олово практически не окисляется: его предохраняет тонкая, прочная и плотная пленка SnO_2 . По отношению к холодной и кипящей воде олово устойчиво. Стандартный электродный потенциал олова в кислой среде равен $-0,136\text{ В}$. Из разбавленных HCl и H_2SO_4 на холоде олово медленно вытесняет водород, образуя соответственно хлорид SnCl_2 и сульфат SnSO_4 . В горячей концентрированной серной кислоте при нагревании олово растворяется, образуя $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ и SO_2 . Разбавленная азотная кислота при температуре 0°C действует на олово по реакции:



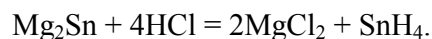
При нагревании с концентрированной азотной кислотой (плотность $1,2\text{--}1,42\text{ г/см}^3$) олово окисляется с образованием осадка метаоловянной кислоты H_2SnO_3 , степень гидратации которой переменна:



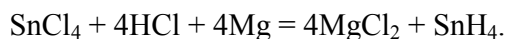
При нагревании олова в концентрированных растворах щелочей выделяется водород и образуется гексагидростаннат:



Кислород воздуха пассивирует олово, оставляя на его поверхности пленку SnO_2 . Двуокись SnO_2 химически очень устойчива, а окись SnO быстро окисляется, ее получают косвенным путем. SnO_2 проявляет преимущественно кислотные свойства, SnO – основные. С водородом олово непосредственно не соединяется; гидрид SnH_4 образуется при взаимодействии Mg_2Sn и соляной кислоты:



Гидрид олова – это бесцветный ядовитый газ с температурой кипения – 52°C ; он очень непрочен, при комнатной температуре разлагается на Sn и H_2 в течение нескольких суток, а выше 150°C – мгновенно. Образуется также при действии водорода в момент выделения на соли олова, например:



С галогенами олово дает соединения состава SnX_2 и SnX_4 . Первые – солеобразны и в растворах дают ионы Sn^{2+} , вторые, за исключением SnF_4 , – гидролизуются водой, но растворимы в неполярных органических жидкостях. Взаимодействием олова с сухим хлором ($\text{Sn} + 2\text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4$) получа-

ют тетрахлорид SnCl_4 ; это бесцветная жидкость, хорошо растворяющая серу, фосфор, иод. Раньше по приведенной реакции удаляли олово с вышедших из строя луженых изделий. Тетрагалогениды SnX_4 образуют комплексные соединения с H_2O , NH_3 , окислами азота, PCl_3 , спиртами, эфирами и многими органическими соединениями. С галогеноводородными кислотами галогениды олова дают комплексные кислоты, устойчивые в растворах, например H_2SnCl_4 и H_2SnCl_6 . При разбавлении водой или нейтрализации растворы простых или комплексных хлоридов гидролизуются, давая белые осадки $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или $\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. С серой олово дает нерастворимые в воде и разбавленных кислотах сульфиды: коричневый SnS и золотисто-желтый SnS_2 (Севрюков Н.Н., 1974).

4.4.26.2. Биогеохимия олова

Кларк олова литосферы равен $2,5 \cdot 10^{-4}$ %, морской воды – $3 \cdot 10^{-7}$ %, почвы – $3 \cdot 10^{-4}$ %, растений – $4 \cdot 10^{-4}$ %, животных – $1 \cdot 10^{-4}$ %; талассофильность – $1,2 \cdot 10^{-3}$; технофильность – $8 \cdot 10^8$ (Виноградов А.П., 1957; Севрюков Н.Н., 1974; Перельман А.И., 1989; Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000).

Концентрация олова связана с магматическими процессами – с гранитоидами и их производными. Известны «оловоносные граниты», пегматиты, обогащенные этим элементом. Олово концентрируется и в гидротермальных системах. Известно 24 минерала олова, 23 из них образовались при высоких температурах и давлениях. Главные минералы олова это, прежде всего: касситерит SnO_2 и станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (Перельман А.И., 1989).

Данные о распространенности олова в породах земной коры показывают, что его концентрации повышены в глинистых отложениях – 6-10 мг/кг и понижены в ультраосновных и известковистых породах – 0,35-0,50 мг/кг (табл. 83; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 83. Содержание олова в магматических и горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,35–0,50	Глины	6–10
Основные	0,9–1,5	Сланцы	6
Средние	1,3–1,5	Песчаники	0,5
Кислые	1,5–3,6	Известняки	0,5

Олово в почвах существует в виде катионов Sn^{2+} и Sn^{4+} и образует несколько комплексных анионов с кислородом и гидроксидом. Подвижность этого элемента при выветривании сильно зависит от pH. Особенно это относится к Sn^{2+} , который, являясь сильным восстановителем, может существовать только в кислой восстановительной обстановке. Растворимая фракция олова по своему поведению близка к железу и алюминию и остается в продуктах выветривания вместе с гидроксидами этих элементов. Олово способно образовывать как растворимые, так и нерастворимые комплексные органические соединения, вследствие чего оно в целом обогащает биолиты.

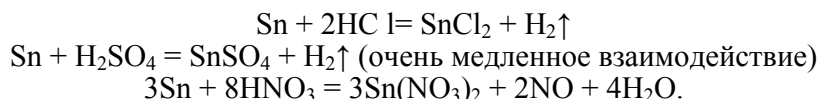
Содержание олова в эталонных почвенных образцах составляет 4,5 мг/кг (Ure A.M., Bacon J.R., 1978). Обычный диапазон концентраций этого элемента в почве – от 1 до 11 мг/кг, а в торфе – от 50 до 300 мг/кг золы (Griffitts W.R., Milne D.B., 1977). Как показали агрохимические исследования Н.Т. Shacklette и J.G. Voerngen (1984), распространенность олова в большинстве почв весьма однообразна (табл. 84).

Таблица 84. Содержание олова в различных почвах, мг/кг

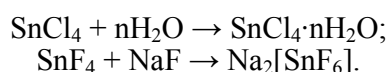
Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы	<0,1–7,7	1,1
Легкие суглинистые почвы	<0,1–2,2	0,9
Глинистые и суглинистые почвы	0,3–3,1	1,2
Аллювиальные почвы	0,3–4,2	1,7
Светлые почвы пустынь	0,7–1,9	1,2
Черноземы	0,2–5,0	1,4
Легкие органические почвы	0,1–7,9	1,2
Лесные почвы	0,2–2,8	1,1

Хотя олово поступает в почвы главным образом из материнских пород, поверхностные горизонты всех почв содержат почти одинаковые количества этого элемента, в среднем 1,1 мг/кг.

Олово попадает в почвы в виде взвешенных пылей, осадков и солей Sn^{2+} и Sn^{4+} , а также ряда оловоорганических соединений с выбросами предприятий металлургической и химической промышленности, принимает активное участие в окислительно-восстановительных процессах. Так, в кислой среде, особенно при выпадении «кислотных» дождей, образуются соли SnCl_2 , SnSO_4 и $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$.



В щелочных почвах возможно образование Na_2SnO_2 . В переувлажненных почвах соли олова подвергаются гидролизу:



Олово поглощается глинистыми минералами и гумусом с образованием комплексных соединений (Хабарова Т.В., Хабаров В.А., 1998).

Олово впервые обнаружено в золе древесных растений Г. Форхгаммером в 1855 г. Обычный интервал содержания этого элемента в растениях – от 20 до 30 мг/кг золы. Согласно обобщенным данным А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), в зерне пшеницы олова содержится 5,6–7,9 мг/кг, кукурузы – 2,9 мг/кг, луговых травах – 2,4 мг/кг сухой массы. К растениям-накопителям этого элемента относятся осоки и мхи.

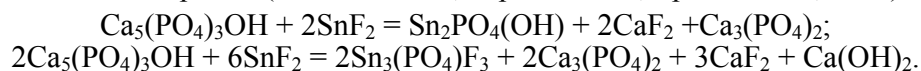
Растения, произрастающие в областях развития оловянной минерализации, способны накапливать экстремально высокие количества олова –

80-300 мг/кг золы (Петрунина Н.С., 1974). Имеются сведения и о более высоком (1000 и даже 2000 мг/кг сухого вещества) содержании олова в растительности вблизи металлургического завода, производящего олово.

Олово относится к биологически значимым для жизнедеятельности растений микроэлементам. В наших опытах предпосевная обработка семян 0,005 % водным раствором олова стимулировала корнеобразование и рост растений риса в высоту. Под воздействием этого элемента увеличивались как общая адсорбирующая, так и активно-поглощающая поверхности корней, увеличивались сухая масса и площадь ассимиляционной поверхности листьев. Однако при использовании для предпосевной обработки семян 0,5 % раствора олова четко наблюдалось ингибирование роста растений и снижение их продуктивности.

Олово присутствует во всех органах животных и человека. В организм человека этот элемент попадает с кислыми продуктами, консервированными в жестяных банках, покрытых слоем олова. В кислой среде олово растворяется и в форме соли поступает в кровь. Переход олова из покрытий в пищевые продукты зависит от природы продукта (наличия в нем органических кислот, нитратов и окислителей), длительности и температуры хранения. Лаковые покрытия луженых поверхностей резко снижают поступление олова в пищевые продукты. При пероральном поступлении больших количеств олова – более 200 мг/кг возможно его негативное воздействие на активность пищеварительных ферментов и даже острая интоксикация. В соответствии с гигиеническими нормативами, принятыми в Российской Федерации, предельно допустимая норма олова в мясных, мясорастительных и молочных консервах, а также в соках и напитках составляет 200 мг/кг (Алексеев С.В., Пивоваров Ю.П., 2001).

В опытах на крысах установлено, что олово в малых количествах стимулирующе действует на их рост. Это дает основание предполагать его необходимость и для человека. В медицинской практике применяют различные вещества, содержащие олово, в частности, пломбирочные. Так, этот элемент входит в состав серебряной амальгамы (28 %) для изготовления пломб. Применение фторида олова как средства против кариеса зубов основано на превращении гидроксилпатита в $\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$, образующегося при низкой концентрации SnF_2 , или в $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)\text{F}_3$, образующегося при высокой его концентрации (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000):



Баланс олова для условного человека следующий: поступление с пищей и водой – 4 мг/сут., с воздухом – $0,34 \cdot 10^{-3}$ мг/сут.; выделение с мочой – 0,02, с калом – 3,5, с потом – 0,5 мг/сут. Средние концентрации олова в органах и тканях человека следующие: в почках – 2,3-7,6 мкг/л, печени – 3,5-10,0, легких – 4,4-12,0, аорте – 2,2-9,4 мкг/л (Москалев Ю.И., 1985). По данным Дж. Эмсли (1993), в мышечной ткани содержится $(0,33-2,4) \cdot 10^{-4}$ % олова, костной ткани – $1,4 \cdot 10^{-4}$ %, крови – 0,38 мг/л; ежедневный прием с пищей составляет 0,2-3,5 мг; токсическая доза – 2 г; содержание в организме среднего человека – 14 мг. Биологические периоды полувыведения олова из организма в целом, из костей, щитовидной железы, печени и предстательной железы равны соответственно 35; 100; 70; 70 и 35 сут. (Москалев Ю.И., 1985).

4.4.27. Осмий

Если с точки зрения практики осмий среди прочих платиновых металлов выглядит достаточно заурядно, то с точки зрения классической химии этот элемент весьма знаменателен. Прежде всего, для него, в отличие от большинства элементов VIII группы, характерна валентность 8+, и он образует с кислородом устойчивую четырехокись OsO₄. Это своеобразное соединение, и, видимо, не случайно элемент № 76 получил название, в основу которого положено одно из характерных свойств его четырехокиси.

В.В. Станцо, 1977

4.4.27.1. Химия и история открытия осмия

Осмий – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 76 и атомной массой 190,2; блестящий серебристо-белый металл из платиновой группы. В природе встречается семь изотопов: ¹⁸⁴Os, ¹⁸⁶Os, ¹⁸⁷Os, ¹⁸⁸Os, ¹⁸⁹Os, ¹⁹⁰Os и ¹⁹²Os, относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 0,02, 1,58, 1,62, 13,3, 16,1, 26,4 и 41,0 %. Изотоп ¹⁸⁶Os радиоактивен и имеет период полураспада 2·10¹⁵ лет. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 163-167, 169-183, 185, 191, 193-196. Ядерно-физические свойства наиболее изучены у изотопов: ¹⁸⁰Os, ¹⁸¹Os, ¹⁸²Os, ¹⁸⁵Os, ^{189m}Os, ^{190m}Os, ^{191m}Os, ¹⁹¹Os, ¹⁹³Os и ¹⁹⁴Os с периодом полураспада соответственно 22 мин, 105 мин, 22 ч, 9,4 сут., 6 ч, 9,9 мин, 13,03 ч, 15,4 сут., 30 ч и 6 лет.

Электронная структура атома осмия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^6 5f^0 6s^2$; атомный радиус 135, ковалентный – 126, ионный: Os²⁺ – 89, Os³⁺ – 81, Os⁴⁺ – 67 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,2, по Оллреду 1,52; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,75, по Клементи 10,32, по Фрезе-Фишеру 14,90 (Москалев Ю.И., 1985; Эмсли Дж., 1993).

Осмий открыл англичанин Смитсон Теннант. В 1803 г., работая с нерастворимой фракцией, полученной при действии царской водки на образец сырой платины, он предположил, что осадок, скорее всего, содержит новый металл. Осенью того же года французский химик А. Колле-Декоти также заключил, что осадок содержит металл, дающий красную окраску, осаждающаяся из аммонийных платиновых солей. Л. Воклен нагревал черный порошок со щелочью и получил летучий осадок. Это был, по его мнению, оксид металла, о котором говорил А. Колле-Декоти. Наблюдения С. Теннанта вызвали цепную реакцию исследований. Сам же английский химик упорно продолжал свои анализы и весной 1804 г. доложил Британскому королевскому обществу, что порошок содержит два новых металла, которые могут быть довольно легко отделены друг от друга. В 1805 г. была опубликована его статья «О двух металлах, найденных в черном порошке, образующемся после растворения платины». В статье впервые фигурировали названия «осмий» и «иридий». Название элемента № 76 происходит от греческого слова οσμη, что означает «запах». Неприятный раздражающий запах, похо-

жий одновременно на запахи хлора и чеснока, появлялся, когда растворяли продукт сплавления осмиридия со щелочью. Носителем этого запаха оказался осмиевый ангидрид, или четырехокись осмия OsO₄. Позже выяснилось, что так же скверно, хотя и значительно слабее, может пахнуть и сам осмий (Станцо В.В., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

С химической точки зрения металлический осмий во многом напоминает металлический рутений; это инертный металл, обладающий высокой стойкостью к действию многих химических реагентов. При комнатной температуре порошкообразный металлический осмий медленно окисляется на воздухе до OsO₄. Порошок металлического осмия, нагретый до 212-500°C на воздухе, быстро превращается в летучую четырехокись осмия. На стенках сосудов, в которых хранится металлический осмий, оседает черный порошок OsO₂, который образуется в результате восстановления OsO₄ под действием следов органических соединений. Осмиевая чернь, т. е. порошок, поглощает водород.

При нагревании металлический осмий взаимодействует с галогенами, серой, фосфором и мышьяком, образуя OsF₈, OsF₆, OsF₅, OsF₄, OsCl₄, OsCl₃, OsS₂, OsP₂. Расплавленные окислительно-щелочные смеси: КОН+KNO₃, КОН+KClO₃, КОН+K₂O₂, K₂CO₃+KNO₃ растворяют металлический осмий с образованием осматов Me₂OsO₄, где Me=K⁺ или Na⁺. При подкислении водных растворов осматов получают четырехокись и двуокись осмия. Нормальный потенциал системы Os/Os²⁺ равен +0,85 В, поэтому металлический осмий не взаимодействует с кислотами и даже царской водкой в отсутствие кислорода. Известны двух-, трех-, четырех-, пяти-, шести-, и восьмивалентные соединения осмия. Наиболее многочисленны и устойчивы соединения четырех- и шестивалентного осмия. В таблице 85 приведены формулы важнейших соединений осмия, сгруппированных по валентности (Рипан Р., Четяну И., 1972).

Таблица 85. Химические соединения осмия

Валентность	Формула
II	OsO, OsCl ₂ , OsBr ₂ , OsI ₂ , OsS ₂ , OsSe ₂ , OsTe ₂ , OsSO ₃ , K ₄ [Os(CN) ₆].3H ₂ O
III	Os ₂ O ₃ , (OsCl ₃) _n , OsCl ₃ ·3H ₂ O, Os(NO ₃) ₃ , K ₃ [OsCl ₆], K ₂ [Os(NO ₂) ₅], K ₂ [Os(NO)Cl ₅]
IV	OsO ₂ ·2H ₂ O, OsO ₂ , OsF ₄ , OsCl ₄ , OsBr ₄ , OsI ₄ , OsS ₂ , K ₂ [OsX ₆] (где X = F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻)
V	OsF ₅ , Na[OsF ₆]
VI	OsF ₆ , [OsO ₂ (NH ₃) ₄]Cl ₂ , Me ₃ O ₄ , Me ₂ OsO ₄ ·nH ₂ O, Me ₂ [OsO ₂ Cl ₄], Me ₂ [OsO ₃ Cl ₂], Me[OsNCl ₄], Me ₂ [OsNCl ₅], Me ₂ [OsO ₂ (C ₂ O ₄) ₂], Me ₂ [OsO ₂ (NO ₂) ₄] (где Me = K ⁺ и Na ⁺)
VIII	OsO ₄ , OsF ₈ , OsS ₄

4.4.27.2. Биогеохимия осмия

В природе осмий находится в смеси с иридием в минерале невянскит (осмиридий), который содержит 21,0-49,3 % осмия и представляет собой белые или светло-серые гексагональные пластичные кристаллы с плотностью 17-22 г/см³ и твердостью 6-7 по шкале Мооса. Вместе с невянскитом часто встречается минерал сысертскит, содержащий осмий, иридий, иногда рутений. Кроме того, осмий часто встречается в минералах платины, иногда в остатках от переработки золотоносных руд. Кларк осмия земной коры равен $5 \cdot 10^{-6}$ %; технофильность $7 \cdot 10^6$ (Перельман А.И., 1989).

В живых организмах осмий не встречается. Исключение составляют лишь те растения, которые произрастают в геохимических провинциях с повышенным содержанием этого элемента, а также животные и человек, которые используют в пищу такие растения.

После внутримышечного введения без носителя за 24 ч всасывается 75 % осмия, основное количество всосавшегося осмия депонируется в почках, меньшее количество – в печени и лимфатических узлах. Отмечается быстрое выведение этого элемента из организма. В течение 1 сут. с мочой выводится 62 %, с калом – 3 % поступившего осмия. После вдыхания паров осмиевого ангидрида в легких и почках животных могут развиваться дистрофические изменения, а также анемия (Москалев Ю.И., 1985).

Уже малые концентрации осмия в воздухе у человека вызывают боль в глазах, слезотечение, конъюнктивит, ореол вокруг источников света, металлический вкус во рту, раздражение верхних дыхательных путей и бронхов, бронхосмази. Более длительное воздействие малых концентраций вызывает поражение роговицы глаз, даже слепоту; бронхит, воспаление легких; головные боли, бессонницу; тошноту, расстройство пищеварения, кровавый понос; воспалительные заболевания почек. Вдыхание паров осмия концентрации 0,001 мг/л в течение 0,5 ч проходит без последствий. При шестичасовом вдыхании без последствий переносится самое большее 0,000001 мг/л (Филов В.А., 1989).

4.4.28. Палладий

Как и все металлы платиновой группы, палладий довольно мало распространен. Хотя с чем сравнить! Подсчитано, что в земной коре его $1 \cdot 10^{-6}$ %, т. е. примерно вдвое больше, чем золота. Наиболее крупные россыпные месторождения палладия находятся в нашей стране, в Колумбии, на Аляске и в Австралии... В 1922 г. Государственный аффинажный завод выпустил первую партию русского аффинированного палладия. Этим было положено начало промышленному получению палладия в нашей стране.

И.С. Разина, 1977

4.4.28.1. Химия и история открытия палладия

Палладий – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 46 и атомной массой 106,4; тяжелый тугоплавкий металл. Природный палладий состоит из шести ста-

бильных изотопов: ^{102}Pd , ^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd , ^{108}Pd и ^{110}Pd , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 0,96; 10,97; 22,23; 27,33; 26,71 и 11,81 %. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 97-101, 103, 107, 109, 111-118. Ядерно-физические свойства наиболее изучены у изотопов ^{100}Pd , ^{101}Pd , ^{103}Pd , ^{107}Pd и ^{109}Pd , имеющих период полураспада соответственно 3,63 сут., 8,27 ч, 16,96 сут, $6,5 \cdot 10^6$ лет и 13,427 с (Москалев Ю.И., 1985).

Электронная структура атома палладия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^0$; атомный радиус 137,6, ковалентный – 128, ионный: Pd^{2+} – 86, Pd^{4+} – 64 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,20, по Оллреду 1,35; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,05, по Клементи 7,84, по Фрезе-Фишеру 11,11 (Эмсли Дж., 1993).

Еще в конце XVII в. бразильские горняки неоднократно находили в природе странный сплав. Он фигурировал у них под разными названиями. Предполагалось, что этот странный сплав содержит золото и серебро. Возможно, это был сплав палладия с золотом. Но действительное открытие второго из платиновых металлов состоялось в 1803 г., благодаря работе английского химика У.Г. Волластона. Изучая сырую, т. е. неочищенную, платину, он растворил ее в царской водке, удалил избыток кислоты и добавил к раствору цианид ртути. Выпал желтый осадок. Нагревая его с серой и бурой, У.Г. Волластон получил блестящие металлические шарики. Он назвал новый металл палладием в честь открытого 1802 г. астрономом В. Ольберсом астероида Паллады. Успех У.Г. Волластона в значительной степени объясняется тем, что он правильно нашел осадитель палладия – цианид ртути, который не осаждает другие платиновые металлы (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

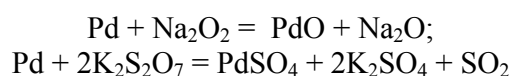
Открытие палладия получило огласку довольно любопытным путем. Вот как в изложении И.С. Разина (1977) развивались события: «Известный в Лондоне торговец минералами мистер Форстер не высказал особого удивления, когда в один из слякотных осенних дней 1803 г. получил письмо от лица, пожелавшего остаться неизвестным. На дорогой бумаге, прекрасным почерком была изложена просьба: попытаться продать небольшое количество нового металла палладия, ни внешним видом, ни свойствами не уступающего драгоценной платине. К письму был приложен небольшой и не очень тяжелый слиток. Форстер согласился – металл был действительно красив. К тому же ничто так не притягивает людей, как случаи необычные и таинственные... А торговец может из них извлечь и выгоду, если знает толк в рекламе. Вскоре сообщение о палладиевом слитке, продающемся в магазине Форстера, стала достоянием гласности, и вокруг нового металла разгорелись страсти. Поскольку способ оповещения об открытии нового металла (через торговца!) был явно необычным, многие ученые Англии заподозрили подвох. Споры вокруг палладия принимали все более резкий характер как в научной среде, так и среди предпринимателей. В то время среди английских химиков-аналитиков, в большинстве своем традиционно чопорных или флегматичных, выделялся Ричард Ченевикс. Ирландец по происхождению, человек вспыльчивый и неуживчивый, он особо жаждал разоблачить «мошенническую проделку» и, пренебрегая высокой ценой,

купил слиток палладия и стал его анализировать. Предвзятость взяла свое: очень скоро Р. Ченевикс пришел к убеждению, что названный палладием металл «не новый элемент, как постыдно заявлялось», а всего-навсего сплав платины и ртути. Свое мнение Р. Ченевикс сразу же высказал – сначала в докладе, прочитанном перед членами Лондонского Королевского общества, а затем и в печати. Однако другие химики при всем своем старании никак не могли найти в палладии ни ртути, ни платины... Секретарем Королевского общества (основанного еще в 1622 г. и выполняющего роль английской Академии наук) в то время был Уильям Гайд Волластон. Страстный противник рутин и шаблонов в науке, он время от времени вмешивался в затянувшийся спор и умело обострял его. Страсти вокруг палладия то накалялись, то ослабевали, а когда, наконец, новый элемент (или псевдоэлемент) всем уже начал надоедать, в известнейшем научном журнале Англии «Nicholson's Journal» появилось анонимное объявление. Заявитель через редактора предлагал награду в 20 фунтов стерлингов тому, кто в течение года приготовит искусственный палладий. Интерес к новому металлу вновь подскочил. Но все попытки искусственно приготовить палладий неизменно заканчивались неудачей. Только в 1804 г. У.Г. Волластон доложил Королевскому обществу о том, что это им в сырой платине обнаружены палладий и еще новый благородный металл – родий. А в феврале 1805 г. в открытом письме, опубликованном в «Nicholson's Journal», У.Г. Волластон признался, что и скандальная шумиха вокруг палладия тоже дело его рук. Это он пустил в продажу новый металл, а затем и учредил премию за его искусственное приготовление. А неопровержимыми доказательствами того, что палладий и родий – действительно новые платиноподобные металлы, он к тому времени уже располагал».

В компактном состоянии палладий представляет собой блестящий серебристо-белый металл с гранцентрированной кубической кристаллической решеткой. В порошкообразном состоянии он имеет серовато-черный цвет. Металлический палладий обладает плотностью $11,97 \text{ г/см}^3$ (тяжелый металл), температура плавления 1552°C , температура кипения 3127°C (тугоплавкий металл, хотя в платиновой группе у него самые низкие температуры плавления и кипения); твердость равна 4,8 по шкале Мооса (металл ковкий, тягуч, способен перерабатываться давлением). В ряду металлов, поддающихся катодному распылению, палладий стоит впереди золота, серебра, свинца, олова, платины, меди, кадмия, никеля, иридия и железа. Металлический палладий обладает большой абсорбционной способностью по отношению к различным газам – водороду, окиси углерода, кислороду. В отличие от остальных платиновых металлов, абсорбция водорода палладием сопровождается образованием твердого раствора или образованием гидридов. Наибольшей абсорбционной способностью по отношению к водороду обладает коллоидный палладий, затем порошкообразный и, наконец, губчатый палладий. При комнатной температуре один объем металлического палладия поглощает 2800 объемов водорода, и поглощающая способность возрастает при добавлении к металлическому палладию серебра, золота или бора. Палладий может отдавать водород при нагревании в вакууме до 300°C . Благодаря поглощенному атомарному

водороду палладий проявляет восстановительные свойства по отношению к HgCl_2 , Fe_2Cl_6 , $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KClO_3 , KNO_3 . Известны многочисленные сплавы палладия с платиной, иридием, золотом, серебром, медью, никелем, кобальтом и ртутью.

С химической точки зрения палладий – инертный металл, он устойчив к действию многих химических реагентов. При обычной температуре на воздухе или в кислороде металлический палладий не изменяется, а при нагревании до красного каления превращается в окись палладия PdO черного цвета. Фтор, хлор, иод, сера и селен взаимодействуют с металлическим палладием при нагревании, образуя PdF_2 , PdF_3 , PdCl_2 , PdI_2 , PdS , PdSe . При действии азота, фосфора и мышьяка на металлический палладий при высокой температуре образуются различные соединения. Расплавленный металлический палладий растворяет углерод, который при охлаждении выделяется в виде микроскопических частиц графита. При высокой температуре металлический палладий взаимодействует с расплавленными Na_2O_2 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



Поскольку нормальный потенциал системы Pd/Pd^{2+} равен +0,987 В, металлический палладий растворяется в концентрированной HNO_3 , горячей концентрированной H_2SO_4 и в царской водке (Рипан И., Четяну Р., 1970).

4.4.28.2. Биогеохимия палладия

В природе палладий встречается как в самородном состоянии вместе с платиной, золотом (в палладийсодержащем золоте, названном порпечитом, содержится до 5-11 % палладия и 4 % серебра), ртутью (палладийсодержащая ртуть потарит), так и в виде соединений: стибиопалладините Pd_3Sb , станнопалладините Pd_3Sn_2 , палладите PdO и брэггите $(\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ni})\text{S}$.

В водах Мирового океана палладия содержится $(1,9-6,8) \cdot 10^{-12}$ %. Среднее количество палладия в 52 пробах холодных и термальных вод Забайкалья составляет $5,3 \cdot 10^{-10}$ г/л, что отвечает коэффициенту водной миграции 0,н (Погребняк Ю.Ф., Татьянкина Э.М., 1976). По данным В.А. Фипова (1989), железомарганцевые конкреции Мирового океана и аналогичные им по составу рудные корки в среднем содержат палладия 6 мг/т, при диапазоне 0,2-20 мг/т.

Содержание палладия в верхнем 0-20 см слое почв мира в большинстве случаев укладывается в диапазон 0,5-140 мкг/кг (Fuchs W.A., Rose A.W., 1974; Kothny E.L., 1979).

В зависимости от содержания палладия в почвах его количество в растениях изменяется в пределах от 2 до 400 мкг/кг золы. Содержание этого элемента в растениях зависит от климатических условий и фазы их развития. Поскольку растворимые формы палладия легко поглощаются растениями, можно предположить, что двухвалентный палладий может замещать Mn^{2+} в металлоферментах вследствие близости их ионных радиусов. Этот элемент отличается слабой фитотоксичностью, однако при высоких его концентрациях в питательном растворе (от 1 до 3 мг/л) у клеток наблюдались повреждения различных структурных единиц. С увеличением концентраций палладия

в растительных тканях отмечалось также подавление некоторых метаболических процессов (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Палладий обнаружен в виде следов в печени людей, в зубах которых имелись палладиевые пломбы (Войнар А.И., 1960). Содержание палладия в мышцах млекопитающих составляет 2 мкг/кг сухой массы. В крови и фекалиях человека уровень палладия <0,9 мкг %, в моче <0,03 мкг %, в волосах <0,02 мкг/г.

После внутривенного введения ^{103}Pd быстро выводится с мочой. За 7 сут. после введения с мочой крыс выводится 76 %, а с калом 13 % введенного количества. Накапливается палладий в основном в почках, печени и селезенке. Период полувыведения этого элемента равен 15 сут. При введении палладия в форме хлорида из желудочно-кишечного тракта крыс всасывается менее 0,5 % (Moore W.J., 1974).

Промышленные отравления палладием и его солями для человека неопасны. Поражения слизистой оболочки глаз под влиянием дихлородиаминпалладия носит характер различной степени тяжести конъюнктивитов; пороговая концентрация 50 мг/м³. Наложение на кожу нейтрализованного раствора хлорида двухвалентного палладия на сутки не вызывает никакой реакции. Растворы PdCl_2 при отсутствии нейтрализации раздражают кожу. Не представляют опасности оксид двухвалентного палладия и дихлородиаминпалладий; опасны только при контакте с поврежденной кожей гекса- и тетрахлооропалладаты калия; опасны для человека гекса- и тетрахлооропалладаты аммония. Палладиевый дерматит начинается с диффузного поражения лица, затем быстро распространяется на кожу верхних конечностей (Филов В.А., 1989).

4.4.29. Платина

В компактном состоянии платина представляет собой блестящий серебристо-белый металл с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой. В порошкообразном состоянии металлическая платина черного цвета, в коллоидном – красного. При нагревании порошка платины (платиновой черни) до 700-800°C образуется губчатая платина, которая при 1200-1300°C превращается в компактную металлическую платину.

Р. Рипан, И. Четяну, 1972

Без платины было бы невозможно во многих случаях сделать анализ минералов... Состав большинства минералов был бы неизвестным.

Ю. Либих, 1840

4.4.29.1. Химия и история открытия платины

Платина – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 78 и атомной массой 195,09; тяжелый тугоплавкий металл. Природная платина состоит из шести изотопов: ^{190}Pt , ^{192}Pt , ^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{196}Pt и ^{198}Pt , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 0,01; 0,78; 32,9; 33,8; 25,3 и 7,21 %.

Изотопы ^{190}Pt и ^{192}Pt – слаборадиоактивны и имеют период полураспада соответственно $6,9 \cdot 10^{11}$ и $1 \cdot 10^{15}$ лет. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 168-171, 173-189, 191, 193-197, 199-201. Ядерно-физические свойства наиболее изучены у изотопов ^{186}Pt , ^{188}Pt , ^{189}Pt , ^{191}Pt , $^{193\text{m}}\text{Pt}$, ^{193}Pt , $^{195\text{m}}\text{Pt}$, $^{197\text{m}}\text{Pt}$, ^{197}Pt , ^{199}Pt и ^{200}Pt , имеющих период полураспада соответственно 2 ч, 10,2 сут., 18,87 ч, 2,8 сут., 4,33 сут., 50 лет, 4,02 сут., 94,4 мин, 18,3 ч, 30,8 мин и 12,5 ч (Москалев Ю.И., 1990).

Электронная структура атома платины: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 5f^0 6s^1$; атомный радиус 138, ковалентный – 129, ионный: Pt^{2+} – 85, Pt^{4+} – 70 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,28, по Оллреду 1,44; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,05, по Клементи 10,75, по Фрезе-Фишеру 15,65 (Эмсли Дж., 1993).

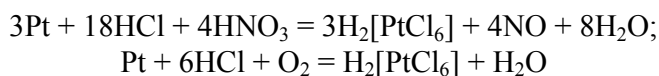
Самородная платина в древности была известна в Египте, Эфиопии, Греции и Южной Америке. В трудах древних греков и римлян упоминается о сплаве электрум, который многие исследователи отождествляют с платиной. Плиний Старший описал тяжелое белое вещество, встречающееся в песках Галиции и Португалии. В гробнице царицы Шапенапит, датируемой VII в. до н. э., была найдена шкатулка, изготовленная из платины. В 1557 г. итальянский ученый Ю. Скалигер описал существование нового белого металла в Южной Америке. Это был первый определенный намек на платину. Прошло еще почти два столетия, когда в испанские колонии отправилась экспедиция Парижской Академии наук. В ее составе был лейтенант Дон Антонио де Уллоа. По возвращении в 1748 г. в Мадриде вышла его книга «Исторический отчет о поездке в Южную Америку». В ней автор рассказал о наличии в районе Чоко заброшенных из-за большого количества платины золотоносных шахт. Дон Антонио де Уллоа первым отметил исключительную тугоплавкость и трудность выделения этого металла из пород. Двумя годами позже изучением нового металла занялись английские химики У. Уотсон и У. Броунриг, которые и дали первое научное описание этого металла. В 1750 г. У. Уотсон описал открытие нового полуметалла, названного «платино-ди-пинто». Ученый отмечал, что он ранее не был замечен кем-либо из минералогов.

«Сей металл с начала света до сих времен совершенно оставался неизвестным, что без сомнения весьма удивительно. Дон Антонио де Уллоа, испанский математик, который сотовариществовал французским академиком, посланным от короля в Перу... есть первый, который упомянул об ней в известиях своего путешествия, напечатанных в Мадриде в 1748 г. ... Заметим, что вскоре после открытия платины, или белого золота, думали, что она не особенный металл, но смесь из двух известных металлов. Славные химики рассматривали сие мнение, и опыты их истребили оное...» Так говорилось о платине в 1790 г. на страницах «Магазина натуральной истории, физики и химии», издававшегося известным русским просветителем Н.И. Новиковым. «Белое золото», «гнилое золото», «лягушачье золото»... Под этими названиями платина фигурирует в литературе XVIII в. Вплоть до XVIII в. этот ценнейший металл вместе с пустой породой выбрасывали в отвал, а на Урале и в Сибири зерна самородной платины использовали как дробь при стрельбе. Первое практическое применение этому металлу уже в середине XVIII в. нашли фальшивомонетчики. В

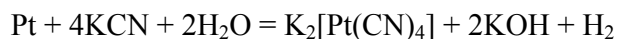
то время платина ценилась в два раза ниже, чем серебро. А плотность ее велика – около $21,5 \text{ г/см}^3$, и с золотом и серебром она хорошо сплавляется. Пользуясь этим, стали подмешивать платину к золоту и серебру, сначала в украшениях, а затем и в монетах. Дознавшись об этом, испанское правительство объявило борьбу платиновой «порче». Был издан королевский указ, предписывающий уничтожать всю платину, добываемую попутно с золотом. В соответствии с этим указом чиновники монетных дворов в Санта-Фе и Папаяне (испанские колонии в Южной Америке) торжественно при многочисленных свидетелях периодически топили накопившуюся платину в реках Боготе и Кауке. Только в 1778 г. этот закон был отменен, и испанское правительство, приобретая платину по очень низким ценам, стало само подмешивать ее к золоту монет... Переняли опыт!

Название «платина» происходит от испанского слова *platina* – уменьшительное от *plata*, что означает серебро. Длительное время платину рассматривали как фальсифицированное серебро, поскольку ее не могли расплавить и растворить как серебро (Пичков В.Н., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

С химической точки зрения платина обладает низкой реакционной способностью, она очень устойчива к действию многочисленных химических реагентов. Из всех платиновых металлов у платины наименьшее сродство к кислороду, она устойчива на воздухе при обычной температуре. При нагревании ($350\text{--}450^\circ\text{C}$) платины в кислороде образуется PtO_2 или PtO . При нагревании металлической платины в атмосфере фтора, хлора или паров иода образуется PtF_4 , PtF_2 , PtCl_4 , PtCl_2 , PtI_4 . Металлическая платина взаимодействует при нагревании с серой, фосфором, мышьяком, сурьмой, углеродом (или органическими соединениями, которые выделяют углерод), кремнием, бором, образуя PtS , Pt_2P , Pt_5P_4 , PtP_2 , арсениды, антимониды, карбиды, силициды и бориды – хрупкие и ломкие соединения. Вследствие этого запрещается пользоваться сосудами и инструментами из платины при прокаливании сульфидов, сульфитов, тиосульфатов и смесей, содержащих фосфор, мышьяк, сурьму, углерод, кремний, бор в элементарном состоянии или в виде соединений. Расплавленная платина растворяет углерод, который при охлаждении выделяется в виде микрочастиц графита. Газообразная смесь хлора и окиси углерода превращает платину в $[\text{PtCOCl}_2]$. Поскольку нормальный потенциал системы Pt/Pt^{2+} при 25°C равен $+1,2 \text{ В}$, платина растворяется в царской водке и в HCl в присутствии кислорода:



Цианиды щелочных металлов действуют на платину в присутствии паров воды и температуре выше $500\text{--}600^\circ\text{C}$:



Поскольку платина реагирует с окислительно-щелочными расплавами ($\text{KOH}+\text{KNO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{KNO}_3$, $\text{KOH}+\text{KClO}_3$, $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{O}_2$), не рекомендуется плавление перекисей металлов или окислительно-щелочных смесей в платиновых сосудах (Рипан Р., Четяну И., 1972).

4.4.29.2. Биогеохимия платины

Кларк платины земной коры равен $5 \cdot 10^{-5}$ %, в каменных метеоритах – $n \cdot 10^{-4}$, в ультраосновных горных породах – $n \cdot 10^{-5}$ %; технофильность платины $7 \cdot 10^6$. Некоторые осадочные марганцевые руды этого элемента содержат до $1 \cdot 10^{-3}$ %. По данным А.И. Перельмана (1989), в углях наблюдалась концентрация платины $1 \cdot 10^{-6}$ %, повышенное содержание этого элемента отмечалось в фосфоритах.

В природе платина встречается в наносных залежах, в виде сплавов с различными металлами и иногда в виде соединений с мышьяком, серой и другими элементами в различных минералах. В качестве примеров сплавов платины можно назвать ферроплатину, купферроплатину, никель-, палладий-, иридий- и родийсодержащую платину и др. Содержание платины в этих сплавах составляет 75-88 %. Обычно сплавы платины с палладием содержат иридий и родий и не содержат рутения и осмия. Наиболее распространенными платиновыми минералами являются поликсен (самородная платина), невьянскит (сплав осмиридия, содержащий 0,1-55 % платины), сперрилит $PtAs_2$ (содержит 56,6 % Pt), куперит PtS и брэггит $(Pt,Pd,Ni)S$ (Рипан Р., Четяну И., 1972; Перельман А.И., 1989).

Содержание платины в верхнем слое песчаных почв изменяется от 20 до 75 мкг/кг, при этом наиболее высокие значения имеют место на выветрелых норитах. В магнитной фракции таких почв концентрации этого элемента значительно выше и, по данным А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), изменяются в пределах 860-3000 мкг/кг.

Древесные растения в большинстве случаев платины содержат от 10 до 1000 мкг/кг золы. Согласно данным А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), в ветках сосны кедровой калифорнийской количество этого элемента варьирует от 12 до 56 мкг/кг золы. А.И. Перельман (1989) отмечает повышенное содержание платины в золе деревьев, растущих на месторождениях этого элемента. В растениях, произрастающих на метаморфических и ультраосновных породах, обогащенных платиной, содержание его достигает высоких значений, порядка 3500 мкг/кг, а в отдельных случаях – 6600 мкг/кг золы.

Являясь химически инертным металлом, платина не представляет какого-либо интереса с точки зрения загрязнения окружающей среды или ее опасности для здоровья людей.

Обмен платины в животных организмах исследовали в экспериментах на крысах. Установлено, что она плохо всасывается из желудочно-кишечного тракта. Всосавшаяся доля платины равномерно распределяется между скелетом и мягкими тканями. Выводится она с мочой и калом примерно в равных количествах (Москалев Ю.И., 1985).

При содержании в воздухе пыли или тумана комплексных соединений платины в количестве 5-70 мг/м³ отмечаются синюха, затруднение дыхания, кашель и чихание, а также воспалительные заболевания кожи; возможна и бронхиальная астма. Воздействие комплексов платины, но не самого металла, может привести к развитию платиноза. Характерные проявления – зуд, эритема, экзема; одышка, спазматический насморк с присоединяющимся конъюнктивитом; приступы астмы, иногда быстро прохо-

дящие, а иногда упорные, переходящие в хроническое состояние. При этом наблюдается снижение иммунитета, особенно при аллергических состояниях (Филов В.А., 1989).

4.4.30. Празеодим

По числу природных изотопов празеодим подобен тербию, гольмию и тулию. У всех этих лантаноидов лишь по одному стабильному изотопу. Массовое число природного изотопа празеодима 141. Радиоактивные изотопы элемента № 59 образуются в природе и в атомных реакторах при делении ядер урана. Между прочим, в реакторах образуется и стабильный празеодим-141 – один из «реакторных ядов». Но этот «яд» не очень сильный; по сечению захвата тепловых нейтронов ^{141}Pr намного уступает изотопам других лантаноидов, кроме церия.

В.В. Станцо, 1977

4.4.30.1. Химия и история открытия празеодима

Празеодим – химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 59 и атомной массой 140,90765; редкоземельный металл, относится к лантаноидам. В природе празеодим представлен одним стабильным изотопом ^{141}Pr . Известны искусственные радиоактивные изотопы празеодима с массовыми числами 134–149. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{136}Pr , ^{137}Pr , $^{138\text{m}}\text{Pr}$, ^{138}Pr , ^{139}Pr , $^{142\text{m}}\text{Pr}$, ^{142}Pr , ^{143}Pr , $^{144\text{m}}\text{Pr}$, ^{144}Pr , ^{145}Pr и ^{147}Pr , имеющих период полураспада соответственно 13,1 мин, 76,6 мин, 2,1 ч, 1,45 мин, 4,51 ч, 14,6 мин, 19,13 ч, 13,56 сут., 7,2 мин, 17,28 мин, 5,98 ч и 13,8 мин. Наибольшее практическое значение имеет ^{143}Pr (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома празеодима: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 182,8, ионный: Pr^{3+} – 106, Pr^{4+} – 92, ковалентный – 165 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,13, по Оллреду 1,07; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 7,75, по Фрезе-Фишеру 10,70 (Эмсли Дж., 1993).

В 1803 г. И. Берцелиус и В. Гизингер выделили церий из минерала церита. В 1826 г. К. Мосандер заподозрил, что выделенный из церита церий не чист, сам содержит какую-то примесь. Превратить свое подозрение в уверенность ученый сумел лишь тридцатью годами позже. Тщательно изучая церий, К. Мосандер установил, что в нем содержится еще два новых элемента – лантам и дидим. В 1882 г. после скрупулезного спектроскопического исследования окиси дидима В. Браунер сообщил о ее неоднородности; а через три года Ауэр фон Вельсбах сумел аналитически разделить дидим на два элемента. Один из них назвали празеодимом – по-гречески $\lambda\phi\alpha\iota\omicron\nu\omicron\varsigma$ – светло-зеленый, другой – неодимом – новый дидим (Станцо В.В., 1977).

Празеодим – мягкий, ковкий, серебристый металл. Медленно реагирует с кислородом, быстро – с водой. Окисление элемента № 59 приводит к образованию темно-серого, почти черного порошка состава Pr_6O_{11} с моле-

кулярной массой 1021,5. В соединениях празеодим помимо обычной для всех лантаноидов валентности 3+ может проявлять валентность 4+.

Известны довольно многочисленные соединения четырехвалентного празеодима, например желтого цвета сульфат $\text{Pr}(\text{SO}_4)_2$, полученный при взаимодействии PrO_2 с концентрированной серной кислотой в токе сухого кислорода. В то же время такие простые соединения, как хлорид и нитрат четырехвалентного празеодима, в чистом виде пока не получены. Нитрат $\text{Pr}(\text{NO}_3)_4$ получен лишь в смеси с $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, а устойчивые на воздухе хлорсодержащие соединения четырехвалентного празеодима представлены пока лишь двумя солями: Cs_2PrCl_6 , и Rb_2PrCl_6 . Обе эти соли, как и упомянутый выше сульфат, желтого цвета. Как видим, потеря еще одного электрона приводит и к изменению доминирующей окраски.

Очевидно, что получить соединения четырехвалентного празеодима довольно сложно, намного сложнее, чем аналогичные соединения церия, и все-таки сходство этих двух элементов очень велико. В то же время празеодим очень похож и на другой соседний элемент – неодим. Константы и свойства большинства соединений трехвалентного празеодима и трехвалентного неодима чрезвычайно близки (Станцо В.В., 1977).

4.4.30.2. Биогеохимия празеодима

Кларк празеодима земной коры равен $9,5 \cdot 10^{-4}$ %. В поверхностных слоях Атлантического и Тихого океанов этого элемента содержится $(4,0-4,4) \cdot 10^{-11}$, в глубинных – $(7-10) \cdot 10^{-11}$ %. Празеодим обнаружен во всех магматических и осадочных горных породах (табл. 86; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Более полные количественные данные по содержанию празеодима в горных породах можно найти в сводке Ю.А. Большакова (1976; табл. 87).

Таблица 86. Содержание празеодима в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,6	Глины	5,5–9,5
Основные	1–15	Сланцы	5–10
Средние	7–15	Песчаники	4–9
Кислые	6–30	Известняки	1,0–2,5

По оценкам Н.Ж. Bowen (1979), среднее содержание празеодима в почвах находится в пределах 3–12 мг/кг. Согласно J.C. Laul, W.C. Weimer и L.A. Rancitelli (1979), кларк празеодима почв равен 6,7 мг/кг, а А.М. Ure и J.R. Bacon (1978) – 7,7 мг/кг.

В более чем 90 % случаев празеодим обнаружен в тканях и органах растений. Однако количественные данные по содержанию этого элемента в растениях, принадлежащих к различным ботаническим семействам, колеблются в значительной степени – от 0,5 до 620 мкг/кг сухой массы. Наиболее богаты этим элементом древесные растения, мхи и лишайники, мало содержат его хвощи, овощные культуры (Bowen Н.Ж., 1979).

Таблица 87. Среднее содержание празеодима в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты (бронзовые и гиперстеновые)	0,12	Толейты континентальные	3,1
Силикатная фаза хондритов	0,15	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	3,0
Лерцолиты всех районов	0,4	Щелочные базальты	12
Лерцолиты континентов и островов	0,68	Кимберлиты	18
Гарцбургиты океанических островов	0,32	Базальты континентальные	7,76
Эклогиты	2,5	Андезиты островных дуг	3,4
Толейты океанические	1,87	Дациты островных дуг	5,4
Толейты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	1,97	Риолиты	12,2
Толейты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	1,58	«Средние» породы с $SiO_2 < 60\%$	10
Граниты докембрия	13	Гранитоиды с 60-70% SiO_2	11
Глины платформ	7	Граниты с $SiO_2 > 70\%$	11,4
Пески платформ	3,4	Карбонаты докембрия	0,4
Карбонаты платформ	2	Железистые роговики и кварциты	0,94
Глины геосинклинали	6,1	Среднее для 18 докембрийских формаций	3,95
Пески геосинклинали	4	Осадочные породы платформ	4,9
Карбонаты геосинклинали	1,5	Морская вода периферии океана*	20
Граувакки и мегапесчаники докембрия	6	Морская вода открытого океана*	6,23
Толейты островных дуг	1,44		

*Данные по морской воде в 10^{-7} г/т.

Празеодим обнаружен и в тканях животных. Коэффициент резорбции празеодима из желудочно-кишечного тракта человека $3 \cdot 10^{-4}$. Содержание ^{143}Pr в скелете животных составляет 26,6 % всосавшегося количества, в печени и выделениях с калом содержится 57 % (Durbin P. W., 1962).

4.4.31. Радий

Изучение радия способствовало коренному пересмотру прежних представлений о свойствах и строении материи, возникновению понятия об атомной энергии. И, наконец, радий стал опять же первым радиоактивным элементом, который нашел практическое применение.

Д.Н. Трифонов, В.Д. Трифонов, 1980

4.4.31.1. Химия и история открытия радия

Радий – радиоактивный химический элемент II группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 88 и атомной массой 226,0254; серебристый, блестящий, мягкий щелочноземельный металл. Известны изотопы радия с массовыми числами 213, 215, 219-230. Наиболее изученными из них являются изотопы: ^{222}Ra , ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{225}Ra , ^{226}Ra , ^{227}Ra и ^{228}Ra , имеющие период полураспада соответственно 38 с, 11,434 сут., 3,66 сут., 14,8 сут., 1600 лет, 42,2 мин и 5,75 г. В природе как члены естественных радиоактивных рядов встречаются ^{222}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra и ^{228}Ra .

Электронная структура атома радия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$; атомный радиус 223, ионный: Ra^{2+} – 152 пм; электроотрицательность: по Полингу 0,89, по Оллреду 0,97; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 1,65 (Калистратова В.С., 1990; Эмсли Дж., 1993).

Радий открыт супругами Пьером и Марией Кюри в 1898 г. в минерале, известном под названиями урановой смолки, смоляной обманки и настурана. Днем рождения этого элемента стало 26 декабря, когда собравшиеся на заседании члены Парижской Академии наук услышали доклад под названием «О новом сильнорадиоактивном веществе, содержащемся в смоляной обманке». Ученые сообщили, что им удалось выделить из урановых отходов вещество, которое содержит новый элемент, по своим свойствам очень похожий на барий. Количество радия, содержащегося в хлориде бария, оказалось достаточным для определения его спектра, что и сделал известный французский спектроскопист Э. Демарсе. Так существование нового элемента радия было подтверждено почти одновременно двумя методами: радиометрическим и спектральным.

Открытие радия было итогом изнурительного непрерывного труда супругов Марии и Пьера Кюри в течение 45 месяцев. Не считаясь со временем, они в тяжелейших условиях перерабатывали по крупицам тонны отходов, оставшихся после выделения урана. Отходы были получены ими из Иоахимсталейных заводов в Богемии. Около 10 тыс. дробных кристаллизаций пришлось провести ученым, чтобы отделить сопутствующие радиоэлементы. В итоге же они стали обладателями бесценного сокровища – 0,1 г хлорида радия. История науки еще не видела примера такого подвижнического труда. Этого количества хватило, чтобы 28 марта 1902 г. М. Кюри смогла заявить: относительная атомная масса радия равна 225,9. Это значение мало отличается от современного. Передвигаясь шаг за шагом по тернистым тропинкам науки, Мария и Пьер Кюри всегда интересовались конечным результатом своих научных исследований. К нему они шли даже ценою своей жизни. Позже на расспросы американского репортера о юности женщины, аппетите и наклонностях ее дочерей Мария Склодовская-Кюри ответит: «В науке мы должны интересоваться вещами, а не личностями».

Слово «радий» (radium) происходит от латинского radius – «луч», так что дословно название этого элемента переводится как «излучающий», «лучистый». Впрочем, по меньшей мере еще есть два толкования слова «радий» – оба достаточно обоснованные и интересные. Приводим эти версии в изложении В.В. Станцо (1977). «Существует мнение, что название «радий» связано с родиной Марии Склодовской-Кюри. В журнале «Химия и жизнь» (1967, № 12) была опубликована статья под названием «Радий – rad». Автор ее допускал происхождение слова «радий» от слова rad, которое по-польски означает то же самое, что и по-русски: рад, доволен. У Пьера и Марии действительно, были все основания остаться довольными результатами первого этапа их совместной работы. Следовательно, эта версия в какой-то степени имеет право на жизнь. Другая версия, не менее правдоподобная, принадлежит С.А. Погодиной и Э.П. Любман (1971). «Можно предположить, – пишут авторы данной версии, – что выбрать этот термин побудило следующее обстоятельство. М. Склодовская-Кюри, несомненно, хорошо знала жизнь и творчество своего

соотечественника великого поэта Адама Мицкевича (1798-1855), пламенного борца за освобождение Польши... Когда А. Мицкевич служил учителем в уездном училище в Ковно, один из его друзей, Томаш Зан, организовал в Вильно «общество лучистых». Он считал, что от каждого добродетельного человека исходят лучи, благотворно влияющие на окружающих. Добродетельность понималась в смысле латинской *virtus*, то есть как доблесть, мужество». А. Мицкевич в одном из своих произведений посылал «лучам приветственное слово». «Очень может быть, что с «лучистыми» строками поэта как-то связано, – пишет В.В. Станцо, – и «лучистое» название элемента № 88». Как видно, и вторая версия в какой-то степени имеет право на жизнь (Станцо В.В., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

В соединениях радий проявляет степень окисления +2. По химическим свойствам этот элемент больше всего похож на барий, но более активен. При комнатной температуре радий соединяется с кислородом, давая оксид RaO , и с азотом, давая Ra_3N_2 . С водой он бурно реагирует, выделяя H_2 , причем образуется сильное основание $Ra(OH)_2$. Хорошо растворимы в воде хлорид, бромид, иодид, нитрат и сульфид радия, плохо растворимы карбонат, сульфат, хромат и оксалат (Бердонос С.С., 1975). Все соединения радия на воздухе имеют бледно-голубоватое свечение. За счет самопоглощения α - и β -частиц, испускаемых при радиоактивном распаде ^{226}Ra и его дочерних продуктов, один грамм ^{226}Ra выделяет около 550 Дж теплоты в час (Калистратова В.С., 1990).

4.4.31.2. Биогеохимия радия

Радий – чрезвычайно редкий химический элемент. В урановых рудах, являющихся главным его источником, на 1 т урана приходится не более 0,34 г радия. Являясь сильно рассеянным элементом, радий в очень малых концентрациях обнаруживается в самых различных природных объектах.

Кларк радия земной коры равен $2 \cdot 10^{-10}$ %, почвы - $8 \cdot 10^{-11}$ %, морской воды - $1 \cdot 10^{-14}$ %, растений - $1 \cdot 10^{-14}$ %, животных - $1 \cdot 10^{-12}$ %; технофильность - $1,6 \cdot 10^5$. Радий и его соединения являются одними из основных источников естественного радиоактивного фона (Виноградов А.П., 1957; Бердонос С.С., 1975; Перельман А.И., 1989).

Самый стабильный изотоп ^{226}Ra имеет период полураспада 1600 лет. На Земле давно бы не было радия, если бы он постоянно не возникал в результате радиоактивного распада других ядер. В породах и минералах радий, как правило, находится в равновесии с ураном, которое отвечает отношению $Ra/U = 3,36 \cdot 10^{-7}$. Вслед за своими прародителями – ураном и торием – радий аккумулируется в верхней части земной коры: в кислых породах его больше – $1,2 \cdot 10^{-10}$ %, чем в основных – $2,7 \cdot 10^{-11}$ %. Наиболее бедны этим элементом ультраосновные породы – $1 \cdot 10^{-12}$ % и каменные метеориты – $3,4 \cdot 10^{-12}$ %. На примере радия особенно четко видна зависимость минералообразования от кларка.

По химическим свойствам радий, как было уже отмечено выше, типичный щелочноземельный металл, причем растворимость $RaSO_4$ меньше, чем $CaSO_4$. И все же в природе радиевые аналоги барита, целестина и гипса неизвестны. Радий вообще не образует самостоятельных минералов, что объясня-

ется его крайне рассеянным сверхнизким кларком. При столь низких концентрациях действуют особые геохимические законы так же, как «особая химия» управляет поведением этого элемента в лабораторных условиях. И в природе, и в лаборатории осаждение радия из растворов подчиняется законам сорбции, сокристаллизации, соосаждения. Своеобразие геохимии радия связано с тем, что химически он щелочноземельный элемент, но в своем образовании связан с ураном. В результате его миграция и распределение подчиняются разным законам – в одних случаях определяющее значение имеет аналогия с барием и кальцием, в других – с ураном. Последняя более значима, и только в хлоркальциевых рассолах решающую роль играет аналогия с кальцием. Важнейшее значение для концентрации радия в породах и почвах имеет сорбционный барьер, меньшее – биогеохимический – поглощение живым веществом. В биосфере радиоактивное равновесие часто нарушается, пути миграции радия и урана расходятся (Перельман А.И., 1989).

Согласно исследованиям А.П. Виноградова (1957), среднее содержание радия в почвах мира находится в пределах $(0,5-2,0) \cdot 10^{-10}$ %. В различных типах почв бывшего СССР содержание этого элемента колеблется в пределах $(0,5-1,1) \cdot 10^{-10}$ % (табл. 88).

Таблица 88. Содержание радия в поверхностном горизонте почв России и стран ближнего зарубежья, %

Почва	Содержание	Почва	Содержание
Подзолистая	$(0,8-1,0) \cdot 10^{-10}$	Чернозем	$0,8 \cdot 10^{-10}$
Серая лесная	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Серозем	$0,5 \cdot 10^{-10}$
Светло-каштановая	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Краснозем	$1,1 \cdot 10^{-10}$

Глинистые и суглинистые почвы наиболее обогащены радием, песчаные наоборот, бедны этим элементом. Основная масса радия в почвах связана с ее минерально-обломочной фракцией, унаследованной от почвообразующих пород, а также с органическим веществом, которое имеет сорбционное происхождение (Шуктомова И.И., Титаева Н.А., Таскаев А.И., др., 1983). Повышенные концентрации радия в почвах наиболее характерны для районов месторождений радиоактивного сырья, однако возможно существование локальных участков, где увеличение содержания этого элемента может быть обусловлено иными причинами: выходом на поверхность радиоактивных пластовых вод и минеральных источников, а при определенных условиях – рассеянием отходов уранового производства (Таскаев А.И., Овченков В.Я., Алексахин Р.М. и др., 1978).

Подавляющая часть радия в почвах находится в прочносвязанной форме, а его мобильные состояния могут быть расположены в следующей последовательности: кислотнорастворимое–обменное–водорастворимое. Подвижность радия в почвах возрастает с увеличением рН (Таскаев А.И., Овченков В.Я., Алексахин Р.М. и др., 1977). Содержание радия в почвах Кавказа довольно обстоятельно было изучено В.Ф. Брендаковым, С.В. Йохельсоном и В.Н. Чуркиным (1967). Результаты их исследований представлены в таблице 89.

Таблица 89. Содержание радия в верхнем 0-10 см слое почв Кавказа, г/г

Типы почв	Районы распространения	Содержание	
		диапазон	среднее
Черноземы	Степная и предгорная части Северного Кавказа в бассейнах рр. Дона и Кубани	$(4,3-15,7) \cdot 10^{-13}$	$9,2 \cdot 10^{-13}$
Каштановые	Бассейн р. Куры, побережье Каспийского моря	$(4,3-16,1) \cdot 10^{-13}$	$8,7 \cdot 10^{-13}$
Сероземы	Азербайджан, Кура-Араксинская низменность	$(2,7-10,4) \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-13}$
Желтоземы	Районы г. Поти и г. Сухуми	$(4,0-8,3) \cdot 10^{-13}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$
Красноземы	Район г. Батуми	$(4,0-5,0) \cdot 10^{-13}$	$4,7 \cdot 10^{-13}$
Бурые	Восточная часть Азербайджана	$(5-13,4) \cdot 10^{-13}$	$6,7 \cdot 10^{-13}$
Пойменно-луговые	Долины рр. Кубани, Терека	$(3,7-12,4) \cdot 10^{-13}$	$8 \cdot 10^{-13}$
Горно-лесные	Большой и Малый Кавказ	$(2,7-16,7) \cdot 10^{-13}$	$8,7 \cdot 10^{-13}$
Горно-луговые	Грузия, Нагорный Карабах	$(2,7-10,2) \cdot 10^{-13}$	$7,3 \cdot 10^{-13}$
Горно-степные	Дагестан, Нагорный Карабах	$(6-10) \cdot 10^{-13}$	$8,7 \cdot 10^{-13}$
Известково-мергелистые	Район г. Новороссийска, Таманский полуостров	$(5-7) \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-13}$

Как видно из представленных в таблице данных, концентрация радия в верхнем слое различных типов почв изменяется в значительной степени. По уровню концентрации радия в почвах территорию Кавказа В.Ф. Брендаков, С.В. Иохельсон и В.Н. Чуркин (1967) разделили на четыре зоны (рис. 114).

Наименьшие концентрации радия – $2,6-5,0 \cdot 10^{-13}$ г/г на территории Кавказа приурочены к красноземам, желтоземам, оподзоленным желтоземам, распространенным в холмистых предгорьях Черноморского побережья Аджарии и Абхазии и в субтропической зоне Грузии. Невысокое содержание этого элемента – $5,0-6,7 \cdot 10^{-13}$ г/г также отмечается в Кура-Араксинской низменности в районе Кировабада и на Таманском полуострове, т. е. в районах развития сероземов и почв, обогащенных кальцием. Наиболее высокие концентрации радия – $6,7-8,4 \cdot 10^{-13}$ г/г отмечены на площади, охватывающей северные предгорья Большого Кавказского хребта и Прикубанскую низменность на побережье Азовского моря. Максимальные концентрации радия в почвах приурочены к участкам почв, обогащенных битумами, и к районам месторождений нефти.

Радий – постоянный компонент гидросферы Земли. Присутствие этого элемента в значительной степени обуславливает радиоактивность природных вод. По данным Г.А. Середы (1975), подземные воды содержат радия $(4-26) \cdot 10^{-12}$ кюри/л, источники и ручьи – до $140 \cdot 10^{-12}$, речные воды – $(0,2-0,8) \cdot 10^{-12}$, озерные воды – $(1-8) \cdot 10^{-12}$, морская вода – $(0,08-45) \cdot 10^{-12}$ кюри/л.

Еще в 1930 г. В.И. Вернадский установил, что живые организмы обладают способностью концентрировать естественные радиоэлементы, в частности радий, в своих телах. Особенно большой коэффициент концентрации отмечен у водных растений. Наземные растения концентрируют радий из почвенных растворов, причем преимущественное накопление происходит в корнях. Разные виды растений в различной степени накап-

ливают этот элемент (Русанова Г.В., 1964). Радий в надземных органах растений входит в состав химически малоподвижных соединений. Как и для почв, обменное состояние радия в растениях превалирует над водорастворимым (Таскаев А.И., Овченков В.Я., Алексахин Р.М. и др., 1977).

Среднее содержание радия в цветковых растениях – $(0,3-9,0) \cdot 10^{-11}$ кюри/кг, в морских водорослях – $(0,2-3,2) \cdot 10^{-11}$ кюри/кг сухой массы. Слабые концентрации радия в почвенном растворе стимулируют жизнедеятельность растений, но при его содержании в почве свыше $1 \cdot 10^{-7}-1 \cdot 10^{-8}$ кюри/кг заметно угнетающее воздействие на их рост и развитие (Кальченко В.А., Шевченко В.А., 1975).

В организм животных и человека радий поступает с пищей и водой, в которых он постоянно присутствует. Радий может поступать в организм и через органы дыхания. Поступление этого элемента в организм человека с воздуха составляет примерно 10^{-15} г/сут. В пшенице радия содержится $(20-26) \cdot 10^{-15}$ г/г, картофеле – $(67-125) \cdot 10^{-15}$ г/г, в мясе – $8 \cdot 10^{-15}$ г/г. Суточное поступление в организм человека радия составляет $2,3 \cdot 10^{-12}$ кюри, а потери с мочой и калом $0,8 \cdot 10^{-13}$ и $2,2 \cdot 10^{-12}$ кюри. Около 80 % поступившего в организм радия накапливается в костной ткани. По данным Дж. Эмсли (1993), в мышечной ткани этого элемента содержится $0,23 \cdot 10^{-13}$ %, в костной ткани – $4 \cdot 10^{-13}$ %, крови – $6,6 \cdot 10^{-9}$ мг/л.

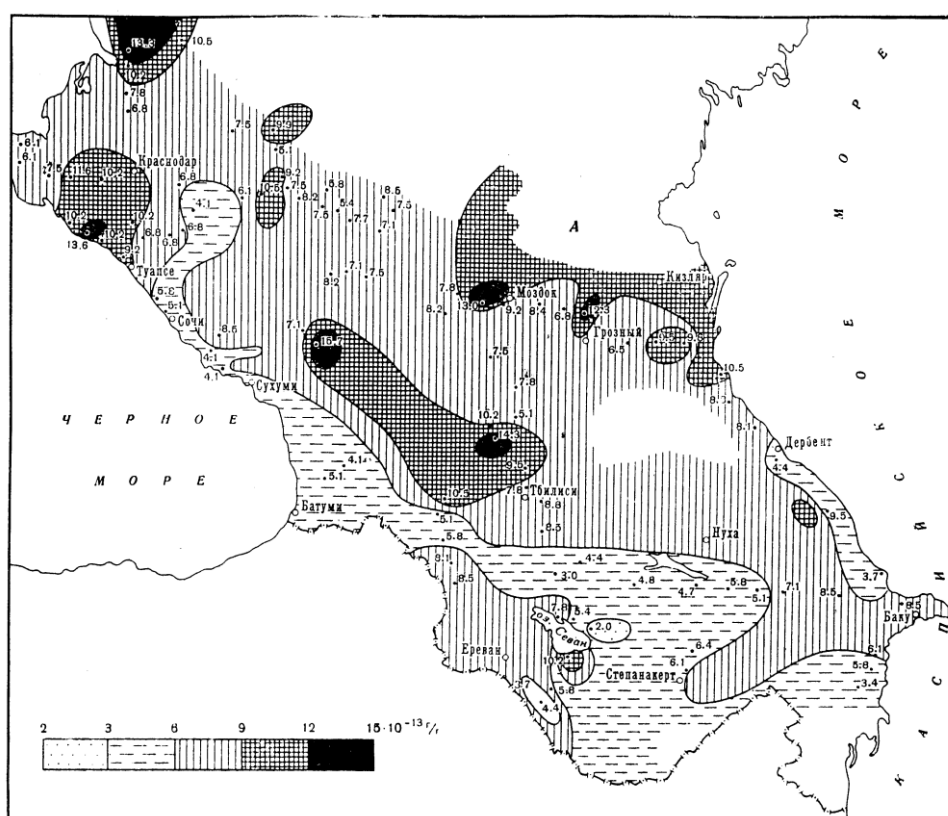


Рис. 114. Картограмма содержания радия в верхнем слое почв Кавказа

Содержание радия в организме человека зависит от района проживания и характера питания. Большие концентрации этого элемента в организме вредно действуют на животных и человека, вызывая болезненные изменения в виде остеопороза, самопроизвольных переломов, опухолей (Кальченко В.А., Шевченко В.А., 1975).

4.4.32. Рений

На редкость благоприятное сочетание физических и химических свойств определило интерес к рению со стороны тех областей науки и техники, которые могут позволить себе большие затраты ради достижения нужных свойств.

В.Л. Покровская, 1977

4.4.32.1. Химия и история открытия рения

Рений – химический элемент VII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 75 и атомной массой 186,207; светло-серый металл. Природный рений содержит два изотопа: стабильный ^{185}Re и слаборадиоактивный ^{187}Re , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 37,07 и 62,93 %. Изотоп ^{187}Re имеет период полураспада $4 \cdot 10^{10}$ лет. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 161–165, 170, 172, 174–184, 186–192. Наиболее изученными из них являются: ^{177}Re , ^{178}Re , ^{180}Re , ^{181}Re , ^{182}Re , ^{183}Re , $^{184\text{m}}\text{Re}$, ^{184}Re , $^{186\text{m}}\text{Re}$, ^{186}Re , $^{188\text{m}}\text{Re}$, ^{188}Re и ^{189}Re , имеющие период полураспада соответственно 14 мин, 13,2 мин, 2,43 мин, 20 ч, 12,7 ч, 64 ч, 165 сут., 38 сут., $2 \cdot 10^5$ лет, 90,6 ч, 18,6 мин, 16,98 ч и 24,3 ч (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома рения: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^5 6s^2$; атомный радиус 137,0, ковалентный – 128, ионный: Re^{4+} – 72, Re^{6+} – 61, Re^{7+} – 60 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,9, по Олреду 1,46; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,60, по Клементи 10,12, по Фрезе-Фишеру 14,62 (Эмсли Дж., 1993).

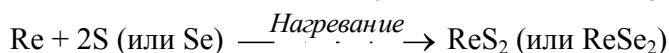
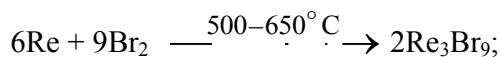
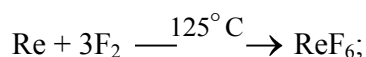
Систематические поиски аналогов марганца начали в 1922 г. немецкие химики Вальтер Ноддак и Ида Такке, ставшая позже супругой В. Ноддака. Они отлично представляли себе, что найти элемент № 75 будет нелегко: в природе элементы с нечетными атомными номерами распространены всегда менее, чем их соседи в таблице Д.И. Менделеева слева и справа. А здесь и четные соседи – элементы № 74 и 76, вольфрам и осмий, – достаточно редки. Распространенность осмия составляет величину порядка 10^{-6} %, поэтому для элемента № 75 следовало ожидать величины еще меньшей, примерно 10^{-7} %. Так, кстати, и оказалось... Первоначально для поисков нового элемента были избраны платиновые руды, а также редкоземельные минералы – колумбит, гадолинит. От платиновых руд вскоре пришлось отказаться – они были слишком дороги. Все внимание исследователи – супруги В. и И. Ноддак и их помощник Берг – сосредоточили на более доступных минералах, и им пришлось проделать огромную, поистине титаническую работу. Выделение соединений нового элемента в количестве, доступном для рентгеноскопического исследования, потребовало многократного повторения однообразных и

долгих операций: растворение, выпаривание, выщелачивание, перекристаллизация. В общей сложности за три года учеными было переработано более 1600 образцов. Лишь после этого в рентгеновском спектре одной из фракций колумбита были обнаружены пять новых линий, принадлежащих элементу № 75. Новый элемент назвали рением – в честь Рейнской провинции, родины Иды Ноддак. 5 сентября 1925 г. на собрании немецких химиков в Нюрнберге И. Ноддак сообщила об открытии рения, а следующем году та же группа ученых выделила первые 2 мг рения из минерала молибденита MoS_2 . В 1925 г. Ф. Лоринг и И. Друце, Я. Гейровский и В. Долейшек заметили присутствие элемента № 75 в соединениях марганца. В 1927 г. в Германии впервые получили 120 мг металлического рения из колумбита и гадолинита, которые содержат 10^{-6} - 10^{-7} % рения (Покровская В.Л., 1977).

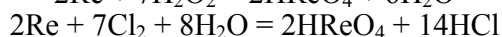
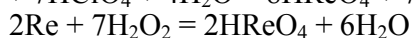
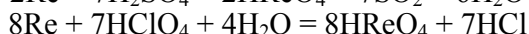
В компактном состоянии металлический рений имеет серебристо-белый цвет; в порошкообразном состоянии – черный, в коллоидном – коричневатый, для него характерны плотнейшая гексагональная решетка, плотность $20,99 \text{ г/см}^3$ (тяжелый металл), температура плавления 3170°C (тугоплавкий металл), температура кипения 5630°C . Он парамагнитен, обладает высокой электронной эмиссией, является электрическим полупроводником. При температуре 1630°C электронная эмиссия рения выше, чем у вольфрама. Металлический рений обладает превосходными механическими свойствами, он более ковкий и тягуч, чем вольфрам. Обработка рения прессованием сопряжена с трудностями, т. к. он допускает лишь холодное прессование, а при нагревании становится хрупким.

Известны многочисленные сплавы рения с бериллием, алюминием, оловом, медью, серебром, цинком, ртутью, ниобием, танталом, хромом, молибденом, вольфрамом, ураном и др. Их получают сплавлением компонентов в вакууме, спеканием порошка металлического рения с порошком другого тугоплавкого металла в инертной (аргон) и в восстановительной атмосфере, нагреванием NH_4ReO_4 с порошком легирующего металла в атмосфере водорода, электролизом раствора, содержащего соли рения и другого металла. В качестве примеров интерметаллических соединений можно указать Be_2Re , Fe_3Re_2 , Fe_2Re_3 , $\text{Ti}_5\text{Re}_{24}$, W_2Re_3 , URe_2 , U_2Re .

Металлический рений обладает относительной химической инертностью, его поведение по отношению к различным химическим реагентам зависит от степени его чистоты и измельчения. В компактном состоянии при обычной температуре металлический рений не взаимодействует с кислородом воздуха. Тонко измельченный металлический рений окисляется при обычной температуре во влажном кислороде с образованием рениевой кислоты. При нагревании порошка металлического рения выше 150°C (или компактного металла до 350°C) на воздухе или в токе кислорода образуется летучая окись Re_2O_7 . При неполном окислении рения на воздухе или в кислороде образуется ReO_2 . Металлический рений значительно более устойчив по отношению к кислороду, чем вольфрам или молибден. Рениевая проволока подвергается воздействию смеси воздух+азот, содержащей 10 % кислорода, только при температурах выше 1600°C . При легировании устойчивость рения по отношению к кислороду значительно понижается. При нагревании металлический рений взаимодействует с фтором, бромом, хлором, серой и селеном:

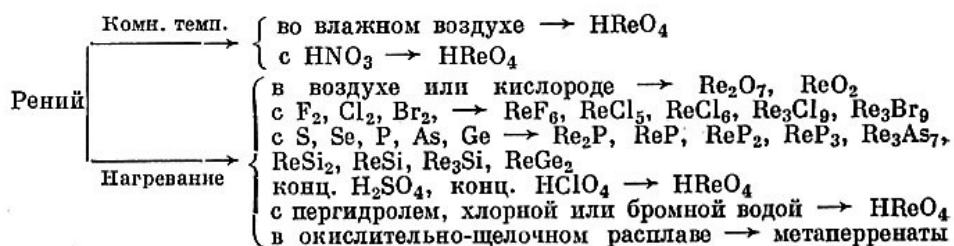


Нагревание хлора или брома с металлическим рением в присутствии кислорода воздуха приводит к образованию наряду с галогенидами и оксигалогенидов ReOCl_4 , ReO_3Cl , ReO_3Br , ReO_2Br_2 . При температуре ниже 1000°C азот и аммиак не взаимодействуют с рением, выше 1900°C азот, насыщенный парами воды или содержащий 15 % CO_2 , действует на проволоку из металлического рения. При действии фосфора ($t > 750^\circ\text{C}$), мышьяка ($t > 600^\circ\text{C}$), кремния ($t = 1500-1600^\circ\text{C}$) и германия (повышенная температура) на металлический рений образуются Re_2P , ReP , ReP_2 , ReP_3 , Re_3As_7 , ReSi_2 , ReSi , Re_3Si , ReGe_2 . В отличие от молибдена или вольфрама, рений при высокой температуре не образует карбидов с углеродом, окисью углерода, метаном (или с различными углеводородами). Нагревание рениевой проволоки до белого каления в атмосфере углеводородов делает ее ломкой, при этом электросопротивление проволоки не меняется. В нормальных условиях рений устойчив к действию воды. Металлический рений не взаимодействует с галогеноводородами HF , HCl , HBr , растворяется на холоде в HNO_3 (разбавленной или концентрированной), при нагревании – в концентрированных H_2SO_4 , HClO_4 , а также в пергидроле, хлорной или бромной воде.



Водные растворы щелочей на воздухе медленно действуют на металлический рений в компактном состоянии. При высокой температуре в неокислительной атмосфере металлический рений очень устойчив к действию углерода и некоторых расплавленных металлов (Рипан Р., Четяну И., 1972).

Химическую активность металлического рения Р. Рипан и И. Четяну (1972) иллюстрировали в виде следующей схемы:



Для рения известны все валентные состояния от +7 до -1, что обуславливает многочисленность и разнообразие его соединений. Наиболее устойчивы соединения семивалентного рения. Рениевый ангидрид Re_2O_7 – светло-желтое вещество, хорошо растворимое в воде. Рениевая кислота HReO_4 – бесцветная

жидкость; сравнительно слабый окислитель в отличие от марганцевой HMnO_4 . При взаимодействии HReO_4 с щелочами, окислами или карбонатами металлов образуются ее соли – перренаты. Соединения иных степеней окисления рения – оранжево-красная трехокись ReO_3 , темно-коричневая двуокись ReO_2 , легколетучие хлориды и оксихлориды ReCl_5 , ReOCl_4 , ReO_3Cl (Зеликман А.Н., 1975).

4.4.32.2. Биогеохимия рения

Рений – типичный рассеянный элемент. Среднее содержание его в земной коре $7 \cdot 10^{-8} \%$. Известны три минерала рения – окисел, сульфид и сульфуренат меди CuReS_4 (минерал джезказганит). Как примесь, рений встречается в минералах других элементов; его повышенные концентрации отмечены в колумбитах, танталитах, цирконатах, минералах редких земель, сульфидах меди и особенно в молибдените MoS_2 – от 0,1 до $10^{-5} \%$. Связь рения с молибденитом обусловлена изоморфизмом MoS_2 и ReS_2 . Важный источник рения – некоторые медные сульфидные концентраты, содержащие 0,002-0,005 % рения.

Среднее содержание рения в магматических породах оценивается примерно в 5 мкг/кг, а в осадочных – в 0,5 мкг/кг. Для двух его катионных форм (Re^{4+} и Re^{6+}) характерно высокое сродство к катионам молибдена, и они способны замещать последние в геохимических процессах. Следовательно, рений может концентрироваться в минералах молибдена. Более значительные его количества наблюдаются в некоторых минералах редкоземельных элементов. При выветривании горных пород рений в виде анионной формы ReO_4^- , по-видимому, легкорастворим и способен накапливаться в некоторых отложениях, таких, например, как медистые или черные пиритизированные сланцы (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Рений присутствует в шахтных и карьерных водах, в естественных водоемах, расположенных вблизи ренийсодержащих рудных тел. В количестве 0,005 мг/л этот элемент находят в водах артезианских скважин, рек, озер и водохранилищ. В морской воде рений главным образом присутствует в виде аниона ReO_4^- в концентрации $4 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Содержание рения в водах Атлантического океана на глубинах 250-1000 м, по данным, полученным нейтроноактивационным методом, составляет $(6-8) \cdot 10^{-9}$ г/л (Бандман А.Л., 1989).

Рений содержится в растениях в количестве от 70 до 300 мкг/кг золы. Этот элемент обнаружен в организме человека и животных. Рений может поступать в организм человека в условиях промышленного производства преимущественно при ингаляционном воздействии. Металлический рений при введении в желудок полностью выводится из организма через кишечник вследствие плохой растворимости. После внутривенного введения перрената калия животным рений обнаруживается в печени, почках, селезенке. Максимально этот элемент захватывается щитовидной железой по сравнению с захватом другими органами и тканями, однако он не связывается с железой в виде органической формы. При введении радиоактивных изотопов рения крысам через 4 ч содержание его в коже составило 0,58 %; в желудке 0,03 %; щитовидной железе 6,4 % от введенной дозы. В течение суток 92 % введенной дозы рения выводилось с мочой; через 16 сут. из организма выводилось 99 % дозы (Бандман А.Л., 1989).

4.4.33. Родий

Производство и потребление родия велики; велики, однако, ценность и значение этого элемента... Родий относят к благородным металлам не только за эффектную внешность; как и положено металлу-«аристократу», он обладает очень высокой химической стойкостью. На компактный родий не действуют ни кислоты, ни щелочи.

В.Н. Пичков, Л.К. Шубочкин, 1977

4.4.33.1. Химия и история открытия родия

Родий – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 45 и атомной массой 102,9055; один из платиновых металлов. Природный родий состоит из одного стабильного изотопа ^{103}Rh . Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 94-102, 104-114. Ядерно-физические свойства наиболее изучены у изотопов: ^{99}Rh , ^{100}Rh , ^{101}Rh , ^{102}Rh , ^{105}Rh и ^{106}Rh , имеющих периоды полураспада соответственно 16 сут., 20,8 ч, 3,2 г., 2,9 г., 35,36 ч и 29,9 с. Практическое значение имеют изотопы ^{105}Rh и ^{106}Rh (Москалев Ю.И., 1990).

Электронная структура атома родия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^8 4f^0 5s^1$; атомный радиус 134,5, ковалентный – 125, ионный: Rh^{2+} – 86, Rh^{3+} – 75, Rh^{4+} – 67 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,28, по Оллреду 1,45; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,90, по Клементи 7,64, по Фрезе-Фишеру 10,85 (Эмсли Дж., 1993).

Родий открыт в Англии в 1803 г. Уильямом Гайдом Волластоном. Изучая самородную южноамериканскую платину, он обратил внимание на ярко окрашенный в розовато-красный цвет фильтрат, полученный им из раствора самородной платины в царской водке. Из этого раствора У.Г. Волластон выделил темно-красный порошок, прокалил его в атмосфере водорода и получил тяжелый белый металл. Родий получил свое название в связи с красным цветом первой полученной его соли. По-гречески родон означает «роза» (Пичков В.Н., Шубочкин Л.К., 1977).

В компактном состоянии родий представляет собой блестящий серебристо-белый тяжелый тугоплавкий металл с гранцентрированной кубической кристаллической решеткой. Порошкообразный родий серовато-черного цвета, вследствие чего его часто называют родиевой чернью. Тонкодисперсный металлический родий обладает пирофильными свойствами. Известен также коллоидный родий, который получают восстановлением трихлорида родия гидразином.

Металлический родий имеет плотность $12,42 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1966°C , температура кипения 3729°C , твердость 6 по шкале Мооса, поддается обработке, его можно вытягивать в проволоку и прокатывать при нагревании. Расплавленный родий растворяет до 7 % углерода, который выделяется в виде микроскопических кристаллов графита при охлаждении. Известны сплавы родия с платиной, палладием, иридием.

С химической точки зрения металлический родий – неактивный элемент. При обычной температуре на воздухе металлический родий очень

устойчив, а при нагревании примерно до 1000°C или под действием окислительно-щелочных расплавов ($\text{KOH}+\text{KNO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{KNO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{KClO}_3$) родий образует окислы Rh_2O_3 , RhO_2 . При нагревании металлический родий взаимодействует с фтором, хлором, бромом, серой, фосфором, давая соответствующие соединения: RhF_3 , RhF_4 , RhCl_3 , RhBr_3 , Rh_2S_3 , Rh_2S_5 , Rh_2S_4 , Rh_9S_8 , RhP_3 , RhP_2 , Rh_5P_4 , Rh_2P . Сплавлением металлического родия с NaCl в атмосфере хлора можно получить $\text{Na}[\text{RhCl}_6]$, а при сильном нагревании металлического родия с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или KHSO_4 получается $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$. Металлический родий в виде порошка растворяется в царской водке, в H_2SO_4 и HCl в присутствии кислорода воздуха (Рипан И., Четьяну Р., 1972).

4.4.33.2. Биогеохимия родия

Кларк родия земной коры равен $2 \cdot 10^{-8}$ % (Эмсли Дж., 1993). В природе родий встречается в качестве примеси в самородной платине (~1,3 % Rh), в невьянските (~0,5-7,7 %), в платиниридии, в лаурите RuS_2 , в самородном золоте некоторых месторождений, а также в ряде полиметаллических руд. Залежи родия находятся в Мексике, Бразилии, Южной Америке, России в странах ближнего зарубежья.

Родий считается наименее распространенным из всех платиновых металлов. По данным Т.Л. Wright и М. Fleischer (1965), его концентрации достигают 20 мкг/кг в черных сланцах и таких высоких значений, как 7 мг/кг, в пирротинах. Повышенные концентрации родия наблюдаются вблизи железообрабатывающих предприятий.

Родий обнаружен в растениях, произрастающих в золотоносных песках Бразилии и Колумбии, а также в почвах, сформированных на сланцах. Содержание этого элемента в растениях, как правило, находится в пределах 5-85 мкг/кг и в среднем составляет 30 мкг/кг золы.

Данных о содержании родия в организме человека и о всасывании его в желудочно-кишечном тракте млекопитающих нет. При однократном внутривенном введении хлорида родия крысам $\text{LD}_{50}=198$ мг/кг. Введение кроликам 215 мг/кг родия вызывает сонливость, угнетение дыхания и смерть через 48 ч. При этом во внутренних органах погибших и выживших животных патологических изменений не обнаруживается. Причиной гибели считается поражение центральной нервной системы. При введении RhCl_3 крысам в желудок $\text{LD}_{50}=6,2$ мАт/кг при том же пути поступления гексанитро родата аммония натрия $\text{NH}_4\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ $\text{LD}_{50}>47$ мАт/кг. Воздействие RhCl_3 на эмбрионы кур приводило к задержке роста, умеренной микромелии и ингибированию роста перьев. У рабочих, занятых очисткой родия, иногда развивается сверхчувствительность и поражения кожи (Филов В.А., 1989).

4.4.34. Ртуть

*Семь металлов создал свет
По числу семи планет.
Дал нам космос на добро
Медь, железо, серебро,
Злато, олово, свинец...
Сын мой! Сера их отец.
И спеши, мой сын, узнать:
Всем им ртуть родная мать!*

Гебер (721-815 гг.)

4.4.34.1. Химия и геохимия ртути

Ртуть – химический элемент II группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 80 и атомной массой 200,59; серебристо-белый тяжелый металл, жидкий при комнатной температуре. В природе ртуть представлена семью стабильными изотопами: ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg и ^{204}Hg , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 0,15; 10,12; 17,04; 23,13; 13,18; 29,80 и 6,72 %. Известны также радиоактивные изотопы ртути с массовыми числами 185-195, 197, 203, 205, 206. Наиболее изученными являются изотопы: ^{193}Hg , ^{194}Hg , ^{197}Hg и ^{203}Hg , имеющие период полураспада соответственно 3,5 ч, 260 лет, 64,1 ч и 46,6 сут.

Электронная структура атома ртути $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^2$; атомный радиус 160, ковалентный – 144, ионный: Hg^+ – 127 и Hg^{2+} – 112 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,00, по Олреду 1,44; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,35, по Клементи 11,15, по Фрезе-Фишеру 16,22 (Калистратова В.С., 1990; Эмсли Дж., 1993).

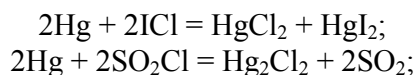
Ртуть является одним из первых известных человеку металлов. У писателя-фантаста И.А. Ефремова есть рассказ «Озеро горных духов». Люди, оказавшиеся на берегах этого озера в солнечную погоду, погибали. Местные жители уверяли, что озеро населяют духи, которые не терпят пришельцев. Экспедиция геологов смогла добраться до затерянного в горах озера, и люди с изумлением обнаружили, что озеро состояло не только из воды. Вместе с водой присутствовала самородная ртуть. А «злыми духами» были ртутные пары, которые в жаркую погоду поднимались с поверхности маленьких и больших луж, окружавших озеро и наполненных ртутью. Действительно, ртуть довольно часто встречается в самородном состоянии, причем порой в самых неожиданных местах. Самородная ртуть была известна за 2000 лет до н. э. народам Древней Индии и Древнего Китая. При раскопках археологами найдены драгоценности из сплавов золота, серебра и ртути. С конца VI в. до н. э. ртуть применяют для извлечения золота или серебра из руд методом амальгамирования, а также для золочения серебра и меди. Теофраст (300 г. до н. э.) описывает способ получения ртути из минерала киновари при взаимодействии ее с медью и уксусом. Раннее знакомство человека со ртутью объясняется тем, что этот элемент выделяется из киновари сравнительно легко при достаточно сильном нагреве. Так, греческий врач Диоскорид (I в. н. э.), нагревая киноварь в железном сосуде с крышкой, получил ртуть в виде паров, которые конденсировались на холодной внутренней поверхности крышки. Продукт реакции был назван hu-

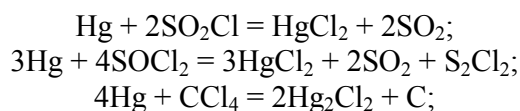
drargyros (от греч. hydor – вода и argyros – серебро), т. е. жидким серебром, откуда произошли латинские названия hydrargyrum, а также argentum vivum – живое серебро. Последнее сохранилось в названиях ртути quicksilver (англ.) и quecksilber (нем.). Алхимики рассматривали ртуть как «spirit metallic», т. е. как носитель металлических свойств; ее считали обязательным компонентом всех металлов. Алхимики открыли методы получения красной окиси HgO, сулемы HgCl₂ и основного сульфата ртути. Они же предположили название «ртуть» в честь планеты Меркурий (VI в. н. э.). Химический символ Hg для ртути был введен И. Берцелиусом. Твердую ртуть впервые получили в 1759 г. российские академики М.В. Ломоносов и И.А. Браун. Ученым удалось заморозить ртуть в смеси из снега и концентрированной азотной кислоты. Отвердевшая ртуть оказалась ковкой, как свинец. Известие о «фиксации» (переход в твердое состояние) ртути произвело сенсацию в ученом мире того времени; оно явилось одним из наиболее убедительных доказательств того, что ртуть такой же металл, как и все прочие (Раецкая Ю.И., 1975; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Ртуть – единственный металл, жидкий при комнатной температуре. В соответствии с конфигурацией внешних электронов, при химических реакциях образуются катионы Hg²⁺ и Hg₂⁺ (Hg₂Cl₂, Hg₂(NO₃)₂). В приведенных примерах связь между атомами ртути неполярна ⁺Hg–Hg⁺, поэтому суммарное значение степени окисления равно +1. Химическая активность ртути невелика. Ртуть в электрохимическом ряду напряжений металлов стоит после водорода, поэтому растворяется лишь в кислотах-окислителях:

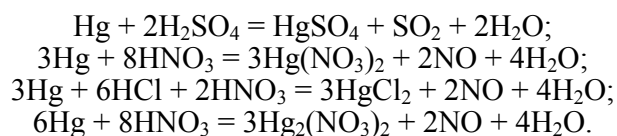


Ртуть образует сплавы со многими металлами; сплавы ртути получили название амальгам. К металлам, образующим амальгамы, относятся натрий, калий, серебро, золото, цинк, кадмий, олово, свинец, медь. Под действием электрических разрядов на смесь инертных газов с парами ртути образуются соединения HgHe, HgNe, HgAr, HgKr, HgXe, в которых ртуть связана с указанными газами вандерваальсовыми силами. При обычной температуре сухой воздух и кислород не действуют на ртуть, но в присутствии следов воды поверхность ее ртути становится матовой и покрывается серым слоем окиси. С кислородом ртуть дает два соединения: черную закись Hg₂O и красную окись HgO. Hg₂O появляется в виде черной пленки на поверхности ртути при действии озона. HgO образуется при нагревании ртути на воздухе, а также при осторожном нагревании нитратов: Hg(NO₃)₂ или Hg₂(NO₃)₂. При растирании ртути с порошкообразной серой, селеном или теллуром в фарфоровом тигле образуются соединения HgS, HgSe, HgTe черного цвета. Азот, фосфор, углерод, кремний и бор непосредственно не взаимодействуют со ртутью. С хлором и иодом ртуть соединяется при нагревании, образуя почти недиссоциирующие, в большинстве ядовитые соединения. Хлористый водород в присутствии влаги медленно реагирует со ртутью при комнатной температуре, образуя Hg₂Cl₂. Она вступает в реакцию с газообразными HBr, HI, JCl, SO₂Cl₂, SOCl₂ и CCl₄:

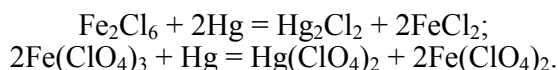




Ртуть растворяется в концентрированной H_2SO_4 , в разбавленной или концентрированной HNO_3 и в царской водке при нагревании:



Ртуть легко восстанавливает хлорид и перхлорат трехвалентного железа в растворах:



Известны соли окисной ртути цианистой и роданистой кислот, а также ртутная соль гремучей кислоты $\text{Hg}(\text{ONC})_2$, так называемая гремучая ртуть. При действии аммиака на соли ртути образуются многочисленные комплексные соединения: $\text{HgCl} \cdot 2\text{NH}_3$; HgNH_2Cl (Рипан Р., Четяну И., 1972; Раецкая Ю.И., 1975).

4.4.34.2. Биогеохимия ртути

Кларк ртути земной коры равен $7 \cdot 10^{-6}$, почвы – $1 \cdot 10^{-6}$, морской воды – $3 \cdot 10^{-9}$, растений – $1 \cdot 10^{-7}$, животных – $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \%$ (Виноградов А.П., 1957).

Ртуть встречается в природе как в самородном состоянии, так и в соединениях, образуя самостоятельные ртутные минералы. Известны 16 минералов ртути, важнейшие из них: киноварь HgS , тиманит HgSe , ливингстонит HgSb_4S_7 , монтридит HgO , метакиноварь HgS , колорадоит HgTe , каломель Hg_2Cl_2 , эглестонит Hg_4OCl_2 , терлингуаит Hg_2OCl и кордероит $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ (Федорчук В.П., 1975; Перельман А.И., 1989). Ртуть входит в качестве изоморфной или механической примеси в состав реальгара, антимонита, молибденита, пирита, пирротина, сфалерита, халькопирита и других минералов; среднее содержание ртути в каменном угле $1 \cdot 10^{-6} \%$ (Звонарев Б.А., Зырин Н.Г., Обуховская Т.Д. и др., 1985).

Во всех типах магматических пород содержание ртути очень низкое и не превышает $n \cdot 10$ мкг/кг. Более высокие концентрации этого элемента установлены в осадочных породах (табл. 90; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 90. Содержание ртути в горных породах, мг/кг

Осадочные породы	Содержание	Магматические породы	Содержание
Глины	0,4	Ультраосновные	0,0004
Сланцы	0,04	Основные	0,001
Песчаники	0,005	Средние	0,0009
Известняки	0,004	Кислые	0,0004

К наиболее важным геохимическим свойствам ртути А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989) относят: склонность к образованию прочных связей с серой; образование органо-минеральных соединений, сравнительно устойчивых к водной среде; летучесть элементарной ртути. Эти геохимические особенности ртути обуславливают распространение ее соединений в окружающей среде, а также повышают их токсичность. По токсикологическим свойствам соединения ртути классифицируются на следующие группы: элементарная ртуть, неорганические соединения, алкилртутные (метил и этил-) соединения с короткой цепью и другие ртутьорганические соединения.

За геологическое время в результате природных процессов (вулканическая деятельность, фумаролы) в окружающую среду поступило около $1,6 \cdot 10^{10}$ т ртути. Около 0,1 % этого количества осталось в морях и океанах в растворенном виде. Океаны являются самыми большими аккумуляторами растворенной ртути. Ртуть поступает в атмосферу в результате дегазации коры Земли, причем для континентальных шельфов это поступление составляет $49 \cdot 10^6$ г/м²·год, а для океанов и полярных районов – $4,6 \cdot 10^6$ г/м²·год (Анюхин Ю.А., 1978). Количество ртути, поступившее в окружающую среду в истекшем (XX) столетии в результате антропогенной деятельности, почти в 10 раз превысило количество ее естественного поступления и, по данным Д.С. Орлова, Л.К. Садовниковой и И.Н. Лозановской (2002), составило 57 тыс. т. Круговорот ртути в природе представлен на рисунке 115 (Jonasson J.R., Boyle R.W., 1972).

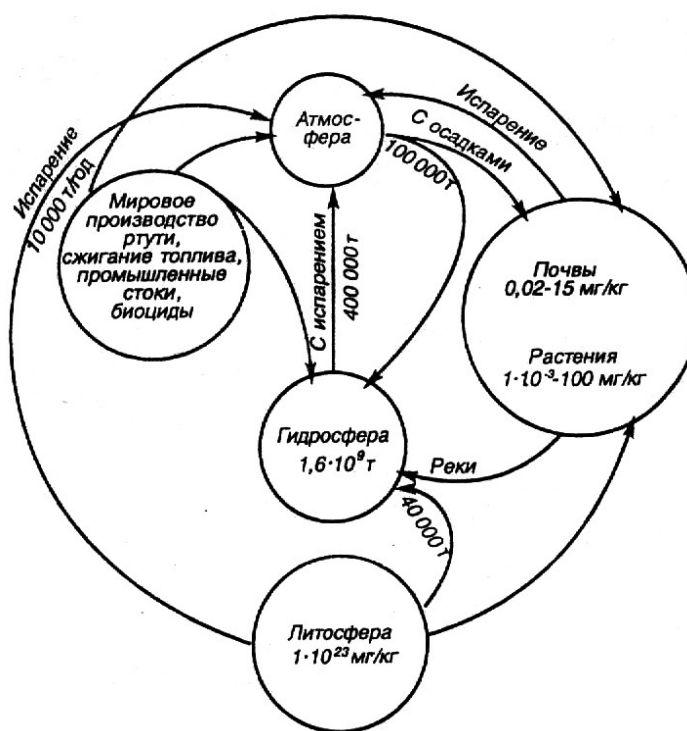


Рис. 115. Круговорот ртути в природе

Кларк ртути в атмосфере равен $2 \cdot 10^{-8}$ мг/л или 0,02 мкг/м³ (Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А., 1972). Обнаружено существование ртутных воздушных ареалов над некоторыми ртутными месторождениями. Особенно высока концентрация ртути в газах вулканов и горячих источников – 3-23,3 мг/м², в воздухе крупных промышленных центров – 3-39 мг/м² (Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В., 1976).

Ртуть обычно содержится в почве в количестве 0,01-1 мг/кг, достигая иногда 500 мг/кг, что обусловлено влиянием материнских пород. Предел допустимого содержания ртути в почве – 2 мг/кг (Клюке Ф., 1980). Фоновое содержание ртути в почвах Российской Федерации колеблется в пределах 0,05-0,20 мг/кг (табл. 91; Добровольский В.В., 1989).

Таблица 91. **Содержание ртути в основных типах почв в Российской Федерации, мг/кг**

Почвы	Содержание	Почвы	Содержание
Дерново-подзолистые	0,05-0,10	Черноземы	0,20-0,40
Серые лесные	0,10-0,15	Каштановые	0,10-0,20

Уровень содержания ртути в почвах, как правило, выше, чем в почвообразующих породах, в 1,5-15 раз (Jonasson J.R., Boyle R.W., 1972). Независимо от состава почвообразующих пород, повышение в 2-3 раза концентрации ртути отмечено в пойменных почвах аккумулятивных ландшафтов, а также в почвах, сформированных на продуктах выветривания вулканических пород (Карасик М.А., Морозова В.И., 1966; Смирнова Р.М., 1975).

В нейтральной и слабощелочной среде миграция ртути ограничена, и ее распределение по почвенному профилю характеризуется низкой контрастностью; содержание элемента в гумусовом горизонте, как правило, выше, но мало отличается от его количества в мелкоземной элювии коренных пород. В пойменных почвах незасоленного ряда (болотные, лугово-болотные, луговые) установлено повышенное фоновое значение ртути. Повышенное содержание ртути в луговых почвах обуславливается как более высокой гумусованностью, так и принадлежностью почв к супераквальным ландшафтам, являющимся конечным пунктом транспортировки вещества от автономного через трансэлювиальный и аккумулятивно-аллювиальный к супераквальному (Звонарев Б.А., Обуховская Т.Д., Садовникова Л.К., 1985).

Обогащение гумусового горизонта почвы ртутью, как правило, является результатом фиксации элемента органическим веществом почвы. Существует корреляционная связь между содержанием ртути и гумусированностью почвы. Причиной повышенного содержания ртути в верхнем гумусовом горизонте почв в какой-то степени могут быть и используемые в сельском хозяйстве ртутьсодержащие химические препараты. Дифференциации ртути в почвенном профиле способствуют также промывной тип водного режима и кислая реакция среды. По данным Н.Г. Зырина, Б.А. Звонарева, Л.К. Садовниковой и др. (1981), в выщелоченных черноземах и дерново-глеевых почвах со слабокислой реакцией среды наблюдается слабая аккумуля-

муляция ртути в иллювиальном горизонте. Увеличение содержания элемента в этом горизонте совпадает с накоплением в нем илистой фракции и (или) окислов железа, которые сорбируют ртуть, вынесенную из верхних горизонтов. Как показали исследования этих авторов, распределение ртути в предкавказских черноземах и лугово-черноземных почвах, характеризующихся непромытым типом водного режима, нейтральной реакцией почвенного раствора, монотонным распределением илистой фракции, носит более или менее равномерный характер с незначительным обогащением гумусовых горизонтов. В профиле бурых горно-лесных и дерново-подзолистых почв несколько большее количество ртути находится в разложившемся слое подстилки и в гумусовых горизонтах, что обусловлено особенностями биологического круговорота лесных почв и сорбцией элемента органическим веществом. Оподзоленные горизонты почв обеднены ртутью. В иллювиальном горизонте происходит накопление вынесенной из верхней части профиля ртути, но концентрация ее в горизонте **В** меньше, чем в гумусовом. В бурых лесных почвах на продуктах выветривания ракушечников, песчаников и известняков заметно накопление ртути в карбонатном горизонте. Резкое повышение рН до 7,0-8,5 на границе появления карбонатов ведет к понижению растворимости ртути и отложению ее на щелочном барьере. В оглеенных горизонтах почв наблюдается аккумуляция ртути, что объясняется идущим при процессе оглеения разрушением крупных фракций и относительным обогащением тонкодисперсным материалом, сорбирующим ртуть (Смирнова Р.М., 1975).

Ртуть в почвах может присутствовать в трех состояниях: элементарном Hg^0 , одновалентном – Hg_2^+ и двухвалентном – Hg^{2+} (рис. 116; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Ртуть малоподвижна при выветривании. Поступая в почву, она сравнительно легко связывается в элементарной форме и в виде катионных или анионных комплексов; накапливается в почве преимущественно в форме слабоподвижных органических комплексов. При нейтральных и щелочных значениях рН в почвенном растворе преобладающей формой ртути является $Hg(OH)_2$. Сорбция ртути глинами в почве относительно ограничена и слабо варьирует при изменении рН. В кислых глеевых почвах может иметь место образование HgS и даже металлической ртути. В значительных количествах сульфид ртути способен накапливаться в затопленных почвах рисовых полей. В присутствии серы ртуть в почве прочно фиксируется, что позволяет использовать внесение серы в сильнозагрязненные почвы для связывания ртути в нерастворимое соединение. Все же накопление этого элемента в почве в основном контролируется образованием органических комплексов и осаждением. Поэтому подвижность ртути, прежде всего, зависит от процессов растворения и биологического разрушения органно-ртутных соединений. Органические почвы и почвы рисовых полей больше, чем какие-либо другие, могут удерживать ртуть благодаря разложению растительности и поглощению из атмосферы. Такое предположение основано на том, что наивысшие средние уровни содержания ртути обнаружены в торфянистых почвах Канады – 400 мкг/кг, в почвах рисовых полей Японии – 350 мкг/кг и Вьетнама – 300 мкг/кг (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

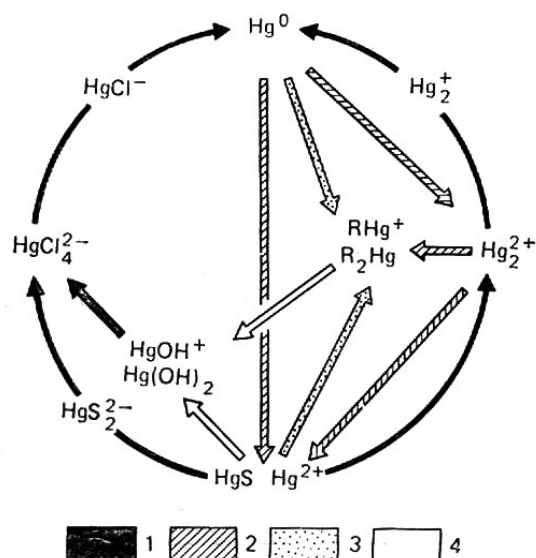


Рис. 116. Ионные формы и превращения соединений ртути в почвах.
 1 – восстановление; 2 – окисление; 3 – образование органических соединений;
 4 – гидролиз; R–органические радикалы: CH_3 , CH_3CH_2 , C_6H_5 .

Поскольку при испарении ртуть легко теряется, то обычно ее содержание в почве низкое. Однако в определенных условиях может происходить метилирование ртути, с образованием метилата. Это явление носит крайне нежелательный характер, т. к. метил- и диметилртутные соединения устойчивы в воде, летучи. В результате метилирования возрастает мобильность ртути в почвах и возможность испарения из верхнего горизонта в атмосферу. В нативных почвах содержание метилртути ничтожно и составляет менее 1 % от валового количества элемента. Его появление в почвах в заметных количествах возможно при использовании в сельском хозяйстве ртутьсодержащих фунгицидов. С пестицидами ежегодно попадает в почву 3-4 г/га ртути. Неорганические соединения этого элемента, попадая в почву, хорошо адсорбируются гумусом и частично глинистыми минералами. Попавшие в почву различные органические соединения ртути (метил-, этил- и фенил производные) отчасти разрушаются или адсорбируются почвами. Органические соединения ртути, обладая низкой степенью диссоциации и будучи менее адсорбируемы илистой фракцией почвы, легче поглощаются растениями. Порядок адсорбции следующий: метилртуть > этилртуть > фенилртуть, сульфат ртути является наименее адсорбируемым. В почве ртуть даже в небольших количествах, взаимодействуя с активными группами белков и аминокислот, замедляет биохимические процессы, что приводит к снижению интенсивности гумификации и разложения органического вещества (Рэуце К., Кырстя С., 1986).

Как показали исследования И.И. Скрипниченко (1985), валовое содержание ртути в почве довольно постоянно в течение года; коэффициент вариации его не превышает 12 %. В то время как количество подвижных форм элемента, извлекаемых 1 н. раствором HCl , подвержено значитель-

ным изменениям в зависимости от типа почв, глубины отбора образцов и сезонных экологических параметров. По данным автора, в зависимости от глубины взятия образцов и времени года из слоя 0-10 см серой лесной почвы извлекалось от 4,2 до 28 мкг/кг сухой почвы, что составляло соответственно 18-69 и 10-51 % от общего содержания элемента в почве. Наибольшие концентрации подвижных форм ртути отмечены в верхних органогенных горизонтах почвы с постепенным уменьшением их вниз по профилю. В значительной мере отражая характер распределения валового содержания элемента, профильное распределение его подвижных форм подчеркивает генетические особенности почв: отмечается некоторое увеличение содержания в иллювиальных горизонтах серой лесной почвы и в карбонатных и некарбонатных горизонтах выщелоченного чернозема. Наибольшая динамичность в содержании кислоторастворимых форм элемента отмечается лишь для верхней части профиля: до 40-50 см в серой лесной почве и до 30-40 см в черноземе выщелоченном. Амплитуда колебаний (разность между максимальными и минимальными величинами концентраций, определяемыми в пределах одного горизонта) четко выражена именно в этих горизонтах. Для горизонтов средней и особенно нижней части профиля почв характерно довольно устойчивое постоянство концентраций подвижной формы элемента; амплитуда колебаний постепенно уменьшалась, совершенно затухая в горизонтах почвообразующих пород. Сезонные колебания содержания элемента в этих горизонтах могут быть аппроксимированы одной кривой (Зырин Н.Г., Обуховская Т.Д., 1980).

Из результатов исследований И.И. Скрипниченко (1985) следует также, что количество подвижных форм ртути в почве зависит от сезона и погодных условий. Наибольшее содержание подвижных форм элемента отмечается в зимний и ранневесенний периоды года. Наименьшее содержание характерно для летнего сезона. Сильное иссушение почвы и высокая температура воздуха верхних слоев почвы в летние месяцы, по мнению автора, являются причиной снижения содержания подвижной формы ртути в летний период. В его опытах за период май-август из верхнего горизонта серой лесной почвы 1 н. раствором HCl извлекалось элемента лишь 18-21 мкг/кг абсолютно сухой почвы, что составляло 13-16 % от валового содержания, а из выщелоченного чернозема – соответственно 7-10 мкг/кг, или 14-20 %. В осенний период с уменьшением температуры воздуха и увеличением влажности почвы отмечается значительное повышение содержания кислоторастворимых форм ртути, достигающее максимальных величин в холодный период года – с ноября по март. В феврале-марте количество подвижной формы элемента в слое 0-10 см обеих почв было в 2-3 раза больше, чем в мае-июне.

Касаясь механизма влияния гидротермических условий на подвижность ртути, И.И. Скрипниченко (1983; 1985) констатирует: «По всей вероятности, это происходит в результате перехода ртути из необменного состояния в обменное при трансформации фазового состава почв и термомиграции элемента из одной фазы почвы в другую во время их промерзания. Процессы коагуляции и дегидратации почвенных коллоидов, происходящие при промерзании и оттаивании почв, являются одной из причин увеличения количества раствори-

мых соединений ртути в верхней части почвенного профиля. В увеличении содержания подвижной формы ртути в верхних горизонтах почв нельзя также отрицать роль осенне-зимней миграции элемента в верхние горизонты почвенного профиля из нижележащих с восходящими потоками влаги. Последнее активно происходит при промерзании верхней части профиля почв, при этом влага и растворенные в ней химические соединения подтягиваются к фронту промерзания почвы и концентрируются в верхней части профиля». Таким образом, подвижность ртути определяется как генетическими особенностями почв, так и сезонными экологическими параметрами – температурой и влажностью почвы. В теплый период года количество подвижных форм элемента в почвах понижается, в холодный – значительно возрастает.

Содержание ртути в гидросфере Земли составляет $3 \cdot 10^{-9}$ %, в гидротермальных водах – 10^{-7} - 10^{-6} г/л (Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А., 1972). Формы нахождения ртути и их распределение зависят от pH и Eh среды, а также от характера и концентрации анионов, которые формируют стабильные комплексы с ртутью. В хорошо аэрируемых водах ($Eh \geq 0,5$ В) двухвалентная ртуть преобладает, тогда, как в восстановленных условиях преобладает элементарная ртуть. Присутствие достаточных количеств сульфид-иона даже при очень низких значениях окислительно-восстановительного потенциала стабилизирует двухвалентную ртуть в виде гидросульфида или сульфидных комплексов. Среди неорганических анионов Hg^{2+} образует наиболее устойчивые ковалентные соединения с ионами хлоридов. Двухвалентная ртуть гидролизует до $Hg(OH)_2$ – преобладающей формы при $pH \geq 4$ для водных растворов, содержащих менее 10^{-5} моль хлоридов. При концентрациях хлоридов $\approx 0,01$ моль область преобладания $Hg(OH)_2$ сдвигается до $pH \geq 6$. В хорошо аэрируемых водах, содержащих небольшое количество стабильных органических лигандов, в зависимости от pH и pCl [-lg(концентрация хлоридов)] ртуть находится в виде комплексных соединений с хлором и гидроксидом (рис. 117; Lockwood R.A., Chen K.Y., 1973).

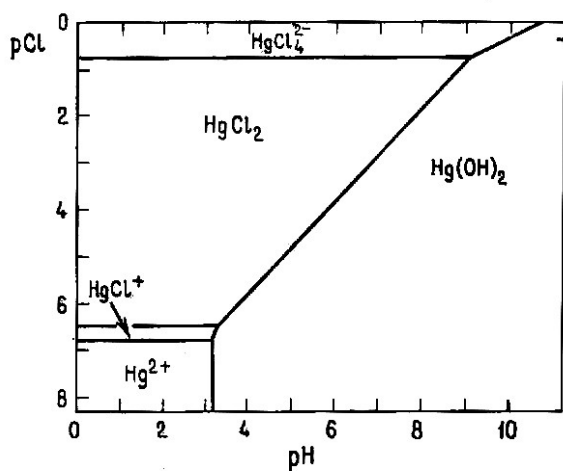


Рис. 117. Формы нахождения ртути в воде в зависимости от содержащих хлоридов и ионов водорода

Ртуть образует в воде стабильные комплексы с различными органическими лигандами, особенно сильные ковалентные комплексы образуются с серосодержащими лигандами, такими, как цистеин и оксикарбоновая кислота. Кроме того, ртуть в природных водах интенсивно связывается с твердыми взвешенными частицами. Степень ее связывания зависит от pH, солености, Eh и присутствия органических лигандов в водной среде. Увеличение солености воды сдерживает образование ртутьорганических комплексов. По данным Дж. В. Мура и С. Рамамурти (1987), химические формы растворенной ртути определяют характер ее связывания со взвешенными частицами и время пребывания в водной массе. Процессы сорбции-десорбции ртути взвешенными частицами являются определяющими для судьбы элемента в водных системах. Так, сорбция взвешенными частицами и последующая седиментация играют важную роль в удалении ртути из водных масс.

Ртуть поступает в водные системы из антропогенных источников загрязнения преимущественно в виде элементарной ртути, двухвалентного иона Hg^{2+} и ацетата фенилртути $C_6H_5Hg(CH_3COO)$. Из них метилртуть является преобладающей формой, обнаруживаемой в рыбах из загрязненных вод. Возможно образование метилртути биологическим и небиологическим путем. Для метилирования ртути необходимо наличие свободных неорганических ионов ртути Hg^{2+} и донорных метилмолекул. По мнению Дж. В. Мура и С. Рамамурти (1987), биологическое метилирование может протекать как с участием ферментов, так и без них. Метилирование ртути с участием ферментов требует присутствия организмов, активно участвующих в метаболических процессах. Установлены три ферментативные системы: 1) метионин-синтетаза; 2) ацетат-синтетаза; 3) метан-синтетаза. Метилирование без участия ферментов требует присутствия только метилдоноров, активно участвующих в метаболизме. Одним из таких возможных путей синтеза метилртути, по мнению Дж. В. Мура и С. Рамамурти (1987), является метилирование с участием метилкобаламинов. При бактериальном метилировании анаэробы, факультативные анаэробы и аэробы метилируют ртуть, а интенсивность метилирования зависит от метаболического состояния названных организмов и содержания доступных ионов Hg^{2+} , что в свою очередь зависит от pH, Eh и присутствия органических комплексообразующих агентов.

Согласно Д.С. Орлова и О.С. Безугловой (2000), схема биологической метилизации ртути в водной среде включает превращение ртути промышленных стоков в донных осадках, поглощение с водой и планктоном рыбами, разложение под влиянием ультрафиолетовых лучей и переход в атмосферу (рис. 118).

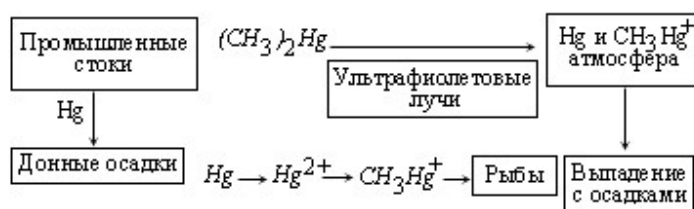


Рис. 118. Биологическая метилизация ртути в воде

Образуемая в процессе метилирования диметилртуть слабо растворима в воде и испаряется в атмосферу. Атмосферная циркуляция ртути носит двойной характер. С одной стороны, воздушные массы и осадки переносят неорганическую ртуть от промышленных источников, с другой стороны – диметилртуть, образуемую в органическом веществе водоемов и испаряемую в атмосферу с последующим образованием монометилртути.

Впервые ртуть обнаружена в растениях в 1863 г. Е.Ф. Горупом-Безанесом. В.И. Вернадский (1933) в своей классификации химических элементов, входящих в состав живых организмов, ртуть отнес к ультрамикрорезультатам. Согласно Б.А. Звонарева, Т.Д. Обуховской и Л.К. Садовниковой (1985), фоновое содержание ртути в растениях обычно находится на том же уровне, что и в почвах и не превышает $5 \cdot 10^{-5}$ %. По данным А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), количество этого элемента в овощах и фруктах колеблется в пределах 2,6-86 мкг/кг сухой массы и 0,6-70 мкг/кг влажной массы; в люцерне и других бобовых культурах – 39-100 мкг/кг сухой массы; в зерне злаковых культур – 0,9-29 мкг/кг.

Поступление ртути в растения зависит, прежде всего, от количества элемента в почве, доступного для них и характеризующегося содержанием водорастворимых соединений. Так, на почвах вблизи ртутных месторождений она может поглощаться растениями в количествах, в 30-100 раз превышающих нормальное содержание. Высокие концентрации ртути в растениях приурочены также к зонам промышленного загрязнения. В зависимости от характера промышленного предприятия повышенное количество ртути в почвах и растениях наблюдается в радиусе до 7 км. Содержание этого элемента в загрязненных растениях достигает 10^{-2} % (Бояркина А.П., Васильев Н.В., Глухов Г.Г. и др., 1980; Kloke A., 1977). Исследования Т.Д. Ногг, J.W. Stewart и J.R. Bettany (1978), проведенные с использованием меченого изотопа ртути ^{203}Hg , показали, что из известковистых почв растения заимствуют ртуть в несколько раз больше, чем из кислых.

Как показали в своем обзоре Б.А. Звонарев, Т.Д. Обуховская и Л.К. Садовникова (1985), внесение ядохимикатов, осадков сточных вод и предпосевная обработка семян в одних случаях не приводит к заметному увеличению содержания ртути в обрабатываемых почвах и сельскохозяйственных культурах, в других – содержание элемента может увеличиться в 2-50 раз. Отмечается различие в содержании ртути в растениях, обусловленное их видовыми особенностями. Некоторые культуры способны поглощать из питательной среды значительные количества элемента. К ним относятся бобовые, салат, редис, картофель, томаты, морковь. Значительные количества ртути способен извлекать из почвы рис, выращиваемый на периодически затопляемых почвах. Резкая смена окислительного и восстановительного режимов, кислая реакция среды, переменная увлажненность почв способствуют мобилизации соединений ртути и поступлению ее в растения риса. Поступая в растения, ртуть не равномерно распределяется по всем его органам, а накапливается главным образом в корнях, в которых содержится до 95 % всего количества элемента в растении. Ртуть перемещается из листьев у яблонь в плоды, у картофеля – в клубни, у риса – в зерно, а у пшеницы и гороха – даже из посевного мате-

риала, обработанного ртутными фунгицидами в семена нового урожая. В зерне риса, полученном с растений, обработанных ацетатом фенилртути, концентрация ртути была наибольшей в плодовой оболочке, но основное количество элемента находилось в зародыше.

Преобладающую часть ртути растения поглощают через корневую систему. Однако, она может поступать и через листья в элементарной форме из воздуха (Котов В.С., 1984). При этом ртуть накапливается без очевидных повреждений отдельных органов в надземной части растений в концентрациях, никогда не достигаемых при поступлении из почвы, даже при ее высоком содержании (Леонтович И., 1989).

Хотя ртуть активно связывается с атомами серы в аминокислотах, входящих во многие белки и ферменты, она, по мнению А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), легко переносится по растению. Сегодня констатировать какую-либо значимость ртути для жизнедеятельности растений невозможно, но такую возможность совсем исключить также нельзя. Можно предположить, что очень и очень малые количества этого элемента необходимы для роста и развития растений. В то же время токсическое действие ртути на растения – довольно частое явление. G.N. Mhathre и S.V. Chaphekar (1984) наблюдали повреждение растений даже при концентрации элемента в питательном растворе 1 мкг/кг. Авторы указывают, что вредное действие ртути должно рассматриваться как суммарный результат нарушения различных метаболических процессов, в т. ч. фотосинтеза, дыхания и биосинтеза хлорофилла.

Симптомы отравления растений ртутью – это обычно задержка роста всходов и развития корней, торможение процесса фотосинтеза и как следствие – снижение продуктивности растения. Накопление этого элемента в корнях прежде всего ингибирует поглощение калия. Правда, D.L. Hendrix и N. Higinbotham (1974) при низкой концентрации ртути в питательной среде наблюдали ее стимулирующее действие на поглощение растением калия.

Ртуть содержится в организме человека и животных. В среднем в организм человека с пищей ежедневно поступает 0,02-0,05 мг ртути; токсическая доза – 0,4 мг; летальная доза – 150-300 мг. Концентрация ее в крови человека составляет в среднем 0,023 мкг/мл, в моче – 0,1-0,2 мкг/мл; мышечной ткани – 0,02-0,7·10⁻⁴ %, костной ткани – 0,45·10⁻⁴ % (Эмсли Дж., 1993).

Низкие концентрации ртути (0,003 мг/л) положительно влияют на фагоцитарную активность лейкоцитов и повышают иммунобиологическую устойчивость организма по отношению к внешней среде (Непесова А.А., 1957).

Баланс ртути для условного человека: поступление с пищей и жидкостями 15 мкг/сут., с воздухом 1, экскреция с мочой 0-35, с фекалиями 10, с потом – следы, с волосами 0,9 мкг/сут. (Москалев Ю.И., 1985).

При избыточном поступлении в организм ртуть угнетает гидролитические и окислительные ферменты. У населения, живущего в условиях повышенного содержания ртути во внешней среде, распространено заболевание зобом (Коломийцева М.Г., Габович Р.Д., 1970).

4.4.35. Рубидий

С первого взгляда рубидий не производит особого впечатления. Правда, его демонстрируют не на черном бархате, а в запаянной и предварительно вакуумированной стеклянной ампуле. Своим внешним видом – блестящей серебристо-белой поверхностью этот щелочной металл напоминает большинство других металлов. Однако при более близком знакомстве выявляется ряд присущих ему необычайных, подчас уникальных особенностей.

Ф.М. Перельман, 1972

4.4.35.1. Химия и история открытия рубидия

Рубидий – химический элемент I группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 37 и атомной массой 85,4678; серебристо-белый щелочной металл. Природный рубидий представляет собой смесь двух изотопов: стабильного ^{85}Rb и слаборадиоактивного ^{87}Rb с периодом полураспада $4,9 \cdot 10^{10}$ лет, относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 72,17 и 27,83 %. Кроме того, известны искусственные радиоактивные изотопы рубидия ^{83}Rb и ^{86}Rb с периодом полураспада соответственно 86,2 и 18,63 дня.

Электронная структура атома рубидия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$; атомный радиус 247,5, ионный: Rb^+ – 149, вандерваальсов – 244 пм; электроотрицательность: по Полингу 0,82, по Оллреду; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,20, по Клементи 4,98, по Фрезе-Фишеру 6,66 (Эмсли Дж., 1993)

Открытие рубидия связано с изучением минерала лепидолита. Впервые детальный анализ этого минерала выполнил еще в конце XVIII в. М. Клапрот, но он не обнаружил присутствие рубидия. Однако, усомнившись в своих результатах М. Клапрот вторично в 1797 г. повторил анализ этого минерала. Судя по отчету этого искусного аналитика, лепидолит содержал: 54,5 % оксида кремния, 38,25 % оксида алюминия, 4 % оксида калия и 0,75 % оксида марганца. Исчезнувший остаток минерала в количестве 2,5 % М. Клапрот отнес за счет потерь главным образом содержащейся в минерале химически связанной воды. А остаток на самом деле состоял из лития, фтора и бериллия, которых ему не удалось обнаружить.

В 1861 г. немецкие химики Роберт Вильгельм Бунзен и Густав Роберт Кирхгоф изучая с помощью спектроскопа различные минералы заметили, что один из образцов лепидолита, присланный из Саксонии, дает особые линии в темно-красной области спектра. Эти линии раньше не встречались в спектрах ни одного известного вещества. Позже аналогичные темно-красные линии им были обнаружены в спектре осадка, полученного после испарения целебных вод из минеральных источников Шварцвальда. Естественно было предположить, что они принадлежат какому-то новому, до того неизвестному элементу. 23 февраля 1861 г. на заседании Берлинской Академии наук изобретатели спектроскопического метода объявили о существовании нового щелочного элемента в лепидолите. «Великолепный темно-красный цвет линии нового щелочного металла позволяет нам дать этому элементу название «Рубидий» и символ Rb – от слова rubidus, которое в старинные времена служило для обо-

значения глубокого красного цвета», – говорили ученые. Так в 1861 г. был открыт рубидий. Но содержание его в опробованных образцах было совсем ничтожным, и, чтобы извлечь мало-мальски ощутимые количества Р.В. Бунзену пришлось выпарить более 40 м³ минеральных вод. Из упаренного раствора он осадил смесь хлороплатинатов калия, рубидия и цезия. Для отделения рубидия от его ближайших родственников, т. е. от калия и цезия, ученый подверг осадок многократной фракционированной кристаллизации и получил из наименее растворимой фракции хлориды рубидия и цезия. Р.В. Бунзен перевел их затем в карбонаты и тартраты (соли винной кислоты), что позволило лучше очистить рубидий и освободить его от основной массы цезия. Огромный титанический труд и незаурядная изобретательность принесли свои плоды: Р.В. Бунзену (1863) удалось разрешить весьма сложный вопрос и получить не только отдельные соли рубидия, но и сам элемент. Произошло это в г. (Перельман Ф.М., 1972; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Химическая активность рубидия очень высока. С кислородом он соединяется бурно, давая перекись Rb₂O₂ и надперекись RbO₂. При недостатке кислорода образуется окись Rb₂O. С водой рубидий реагирует со взрывом, причем выделяется водород и образуется раствор гидроокиси рубидия, RbOH. По свойствам RbOH сильно напоминает гидроокись калия KOH. Со многими неметаллами рубидий соединяется непосредственно; бурно взаимодействует с большинством кислот. Почти все соли этого элемента хорошо растворимы в воде. Мало растворимы перхлорат RbClO₄ и хлороплатинат Rb(PtCl₆). Они используются для аналитического определения рубидия наряду с методом пламенной фотометрии, основанным на свойстве паров рубидия и его соединений окрашивать пламя в ярко-красный цвет (Бердоносов С.С., 1975).

4.4.35.2. Биогеохимия рубидия

Кларк рубидия земной коры равен 0,03 %, почвы – $5 \cdot 10^{-3}$, морской воды – $2 \cdot 10^{-5}$, растений – $5 \cdot 10^{-4}$, животных – $1 \cdot 10^{-5}$ % (Виноградов А.П., 1957).

Рубидий — типичный рассеянный элемент (Вернадский В.И., 1934). Он образует минералы лишь в глубоких областях земной коры, которые в биосфере распадаются, не давая новых вадозных минералов. Поэтому в природе рубидий не имеет ни одного собственного минерала. Изоморфно он замещает калий во всех калиевых минералах: лейцитах, слюдах, полевых шпатах, амазоните, лепидолите, карналлите, рубиди-мусковите, сильвине, микроклине. Изоморфное замещение калия рубидием и общность главных путей миграции объясняется близостью их ионных радиусов (K – 1,33 и Rb – 1,49). По данным Ю.М. Толмачева и А.Н. Филиппова (1936), содержание рубидия в различных горных породах колеблется от $1 \cdot 10^{-2}$ % до $6 \cdot 10^{-2}$ %, причем в гранитах оно составляет $4 \cdot 10^{-2}$ % и в базальтах $1 \cdot 10^{-3}$ %. В.М. Гольдшмидт (1938) дает среднее содержание рубидия для германских гранитов в $6 \cdot 10^{-3}$ и для габбро в $2 \cdot 10^{-3}$ %. Согласно Д.Н. Иванова (1954), изверженные почвообразующие породы рубидия содержат $1 \cdot 10^{-3}$ – $2,5 \cdot 10^{-2}$ %, осадочные – $5 \cdot 10^{-3}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$ %. Распространенность рубидия в главных типах горных пород свидетельствует о его геохимическом сходстве с литием, поэтому концентрации рубидия выше в кислых магматических породах и осадочных алюмосиликатах (табл. 92; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 92. Содержание рубидия в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1-2	Глины	120-200
Основные	20-45	Сланцы	140-160
Средние	100	Песчаники	45
Кислые	100-200	Известняки	5-30

В водах рубидий мигрирует аналогично калию, но еще легче сорбируется илами и глинами. В ноосфере этот элемент используется слабо, технофильность его низкая — $1 \cdot 10^5$ (Перельман А.И., 1989).

По данным А.П. Виноградова и Т.Ф. Боровик-Романовой (1949), среднее содержание рубидия в почвах Европейской части бывшего СССР составляет $6 \cdot 10^{-3}$ %. Как показали исследования Д.Н. Иванова (1954), нет значительной разницы в содержании этого элемента в различных типах почв (табл. 93).

Таблица 93. Содержание рубидия в пахотном слое почв, %

Почвы	Содержание	Почвы	Содержание
Дерново-подзолистые	$2 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$	Каштановые	$8 \cdot 10^{-3}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$
Серые лесные	$1,5 \cdot 10^{-2}$ – $2,2 \cdot 10^{-2}$	Сероземы	$1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-2}$
Черноземы	$1 \cdot 10^{-2}$ – $4 \cdot 10^{-2}$	Красноземы	$5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$

Несколько обеднены рубидием красноземные почвы. Во всех типах почв наблюдается хорошо выраженное накопление рубидия в верхних горизонтах почв и плавное снижение его содержания с глубиной. Только в дерново-подзолистых почвах вырисовывается некоторый минимум концентрации рубидия на глубинах, соответствующих горизонту A_2 . Необходимо отметить, что у большинства почв распределение рубидия не соответствует распределению натрия и калия, оно ближе к распределению гюмуса, марганца и меди (Титлянова А.А., 1962).

Рубидий закрепляется в почве в двух формах – обменной и связанной. Доля каждой из форм определяется общей концентрацией элемента. Согласно данным А.А. Титляновой (1962), при концентрации рубидия 10^{-4} г-экв./г почвы преобладает обменная форма, а начиная с концентрации 10^{-5} г-экв./г почвы и ниже – связанная форма. В присутствии органического вещества и слоистых глинистых минералов сорбционная емкость почв по отношению к рубидию повышается.

Рубидий был открыт в золе свеклы, табака, кофе, чая и винограда в 1862 г. Г.Р. Грандо (Grandeau C.R, 1862). В 1872 г. Гуго Ласпейрес нашел рубидий в золе древесины виноградной лозы, выросшей на почве, содержащей рубидий и цезий; в золе оказалось 0,003 % хлористого рубидия; цезий же зола не содержала, несмотря на присутствие его в почве (цит. по: Фаминцын А.С., 1989).

В наземных растениях содержится около 0,00064 % рубидия, в водных – в два раза меньше (Боровик-Романова Ф.Ф., 1946). Некоторые группы

водорослей являются концентраторами рубидия. Так, в особях *Macrocystis* было найдено 130 мг/кг рубидия в бурых водорослях – 19-120 мг/кг в расчете на золу, или 1,1-5,1 мг/кг в пересчете на сырое вещество (Школьник М.Я., 1974). Содержание рубидия различно для разных видов наземных растений (табл. 94; Иванов Д.Н., 1954).

Таблица 94. Содержание рубидия в растениях

Культура	Исследованная ткань	Содержание, % сухой массы
Пшеница	зерно	$4 \cdot 10^{-2}$
	солома	$12 \cdot 10^{-2}$
Овес	зерно	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	солома	$13 \cdot 10^{-2}$
Рожь	зерно	$6 \cdot 10^{-2}$
	солома	$15 \cdot 10^{-2}$
Картофель	клубень	$7,5 \cdot 10^{-2}$
	ботва	$4 \cdot 10^{-2}$
	хвоя	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Ель	хвоя	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Осина	листья	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Дуб	листья	$3 \cdot 10^{-2}$
	почки	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	ветки	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	древесина ствола	$0,8 \cdot 10^{-2}$
	корни	$0,8 \cdot 10^{-2}$
Почва	0-15 см	$4 \cdot 10^{-2}$

Рубидий концентрируется в относительно больших количествах в соломе, а не в зерне зерновых культур. Из данных анализа тканей дуба видно, что наибольшее содержание этого элемента, близко достигающее его содержания в почве, имеют листья, меньше – ветки и еще меньше – древесина ствола и корни. «Содержание рубидия в золе культурной растительности, – пишет Д.Н. Иванов, – значительно выше, чем в почвах, на которых развилась растительность. Этот факт представляет значительный интерес. Есть основания предполагать, что рубидий является физиологически необходимым для развития культурной растительности».

А.М. El-Sheikh и U. Albert установили необходимость рубидия для роста и развития сахарной свеклы. Этот элемент, изменяя коллоидное состояние цитоплазмы, регулирует интенсивность фотосинтеза, биосинтез углеводов и белка. Рубидий может отчасти замещать позиции ионов калия во многих соединениях, но не может замещать его в процессах метаболизма. При разных концентрациях калия и отсутствии натрия рубидий увеличивает сухую массу растений и содержание сахаров. При наличии натрия в растворе такого положительного влияния рубидия не обнаруживается. Рубидий и натрий ускоряют передвижение калия из черешков в листовые пластинки (Куркаев В.Т., Шеуджен А.Х., 2000).

В высших растениях рубидий прежде всего, может заменить калий, который необходим в дополнение к магнию или марганцу для функционирования

фермента пируваткиназы. Замещение калия рубидием в фотосинтетическом фосфорилировании снижает его эффективность. Положительное влияние рубидия при недостатке калия связывают со способностью этого элемента предотвращать образование или накопление пуресцина в растениях. Ненормальный уровень концентрации аминокислот, вызванный дефицитом калия, также в значительной степени устраняется рубидием, тогда как избыток его воспроизводит некоторые эффекты дефицита калия. Влияние рубидия или калия на способность аммиачного азота к превращению в безвредные продукты можно рассматривать с точки зрения метаболизма аминокислот: образование АТФ, необходимой для активации аминокислот, синтеза белка и синтеза амидов из аммиака может быть затронуто вследствие депрессии пируваткиназной системы. Изучение ацетаттиокиназной системы высших растений показало, что тиокиназа, катализирующая обратимое пирофосфотирование ($\text{Ацетат} + \text{АТФ} + \text{КоА} \rightarrow \text{Ацетил-КоА} + \text{АМФ} + \text{Пирофосфат}$), похожа на пируваткиназу по потребности в двухвалентном ионе (магния или марганца) в дополнение к одновалентному иону (калия, рубидия или аммония). Оба фермента одинаково эффективны в сравнимых концентрациях.

В опытах П.А. Власюка, Е.А. Рубанюка, М.С. Галинской и др. (1970) обработка семян пшеницы и кукурузы водными растворами рубидия приводила к интенсивному образованию в прорастающих семенах органических кислот, и как следствие активации этим элементом окислительно-восстановительных процессов. Под влиянием рубидия увеличивалось поглощение кислорода прорастающими семенами кукурузы и пшеницы. Рубидий повышает активность пероксидазы, липазы, изоцитрикоксукцинат- α -кетоглутаратдегидрогеназы, цезий-пероксидазы, изоцитрикодегидрогеназы. Кроме того, предпосевная обработка семян рубидием влияла на белковый обмен, усиливая превращение запасных и накопление структурных и каталитических белков.

Высокие концентрации рубидия в почвенном растворе довольно токсичны для растений. Токсический эффект проявляется прежде всего в образовании темно-зеленых ненормально широких листьев, форма и цвет которых резко изменяются в течение нескольких недель. Позже образовавшиеся листья бывают серо-зелеными и очень короткими и узкими. Образование побегов обычно избыточно: на одном растении иногда насчитывается до 100 побегов (Школьник М.Я., 1974). Токсический эффект высоких концентраций рубидия в питательной среде связан прежде всего с нарушениями в белковом обмене растения. Чрезмерное побегообразование, наблюдающееся как под влиянием повышенных концентраций рубидия, так и под воздействием аналога азотистых оснований нуклеиновых кислот – тиюрацила, ведущего к нарушению специфики белковых синтезов, наводит на мысль, что при токсическом действии рубидия мы встречаемся с аналогичным явлением.

Имеются данные о нарушениях гормонального комплекса растения под воздействием избыточных концентраций рубидия. Рубидий в высоких концентрациях вызывает укорочение междоузлий, т. е. прекращение роста растяжением. Некоторые растения, получившие высокие концентрации этого элемента, проявляют тенденцию к усиленному развитию латеральных почек, т. е. теряют апикальную доминантность. Растения после обработки рубидием становятся хлоротичными, возникает эпинастия развивающихся листь-

ев. Эти симптомы похожи на действие 2,4-Д. Добавка гиббереллина в раствор, содержащий высокие дозы рубидия, приводит к увеличению длины междоузлий и уменьшению ингибирования. Это дает основание предполагать, что уровень гиббереллинов в растении уменьшается под влиянием рубидия (Школьник М.Я., 1974). Таким образом, роль рубидия в растениях не ограничивается его способностью заменять калий. Можно утверждать, что рубидий является важнейшим ультрамикроэлементом для жизнедеятельности растительного организма. Его участие в той или иной степени во многих процессах метаболизма сегодня не вызывает сомнений.

Рубидий постоянно присутствует в тканях животных и человека. Он накапливается в мышцах и мягких тканях актиний, червей, моллюсков, ракообразных, иглокожих и рыб. Коэффициент накопления этого элемента у рыб находится в пределах 8-26. Наибольший коэффициент накопления рубидия (370) среди пресноводных беспозвоночных у моллюсков *Galba palustris*. В золе грудных мышц птиц содержится 0,00112-0,0135 %, в золе тканей человека – до 0,01 %, в крови у мужчин – 0,00032 % и женщин – 0,00028 % (Боровик-Романова Т.Ф., 1946).

Поступление рубидия в организм взрослого человека в сутки с пищей и водой составляет 2,2 мг, а выведение с мочой и калом – 1,9 и 0,3 мг соответственно, с потом – 0,05 мг. Из введенного количества около 85 % экскретируется с мочой (Москалев Ю.И., 1985).

Рубидий в животных организмах является спутником калия. Будучи аналогом калия, рубидий так же накапливается во внутриклеточной жидкости и может в различных процессах, как и в случае с растениями, замещать эквивалентное количество калия. Синергист калия – рубидий активизирует многие те же самые ферменты, что и калий. Например, рубидий, как и калий, активизирует пируватфосфокиназу и альдегиддегидрогеназу. Наиболее богатые калием мышцы и эритроциты содержат больше и рубидия. А.И. Войнар (1960) показал, что наряду со сходным влиянием рубидия и калия на некоторые физиологические процессы есть и признаки ионного антагонизма между ними. Например, это проявляется в благотворном влиянии калия при отравлении животных высокими дозами рубидия.

4.4.36. Рутений

Рутений – первый элемент, который позволил связать азот воздуха в химическое соединение... По многим механическим, электрическим и химическим характеристикам он может соперничать со многими металлами и даже с платиной и золотом.

Н.М. Синицин, В.И. Штоляков, 1977

4.4.36.1. Химия и история открытия рутения

Рутений – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 44 и атомной массой 101,07; один из платиновых металлов. Природный рутений состоит из семи стабильных изотопов: ^{96}Ru , ^{98}Ru , ^{99}Ru , ^{100}Ru , ^{101}Ru , ^{102}Ru и ^{104}Ru , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет

5,51, 1,87, 12,72, 12,62, 17,07, 31,61 и 18,60 %. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 92-95, 97, 103, 105-112. Наиболее изученными из них являются изотопы: ^{94}Ru , ^{97}Ru , ^{103}Ru , ^{105}Ru и ^{106}Ru , имеющие период полураспада соответственно 51,8 мин, 2,9 сут., 39,28 сут., 4,44 ч и 368,2 сут. (Москалев Ю.И., 1990).

Электронная структура атома рутения: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^7 4f^0 5s^1$; атомный радиус 134, ковалентный – 124, ионный: Ru^{3+} – 77, Ru^{4+} – 65, Ru^{8+} – 54 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,2, по Оллреду 1,42; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,75, по Клементи 7,45, по Фрезе-Фишеру 10,57 (Эмсли Дж., 1993).

Рутению принадлежит честь быть первым химическим элементом, который был открыт российским ученым Карлом Карловичем Клаусом. Открытие рутения было последним в семействе платиновых металлов, причем произошло оно через 40 лет после открытия иридия. В 1828 г. профессор Тартуского университета Г.В. Озанн исследовал остатки после растворения сырой уральской платины в царской водке и обнаружил, что они содержат три новых элемента: плуран, полин и рутений. Однако И. Берцелиус, которому Г. Озанн послал письмо о своих результатах, открытия не подтвердил. Здесь кроется немаловажная причина того, что следующие исследования этих платиновых остатков были начаты лишь в 1841 г. Авторитет И. Берцелиуса в то время был настолько велик, что не находилось в мире химиков, которые пытались бы с ним спорить. Второй причиной столь позднего открытия рутения является большое его сходство со своими братьями по семейству. До К.К. Клауса изучением этого вопроса в России занимался польский ученый А. Снядецкий.

К.К. Клаус начал свои исследования в 1840 г. В этом ему большую помощь оказал тогдашний министр финансов России Е.Ф. Канкрин, деловой и энергичный человек. К.К. Клаус получил 2 фунта остатков сырой платины и извлек из них, кроме 10 % платины, немалое количество иридия, родия, осмия и палладия. Кроме того, К.К. Клаус выделил смесь различных металлов, в которой, по его мнению, должно было содержаться новое вещество. Прежде всего К.К. Клаус повторил работы Г. Озанна. Затем он начал эксперимент по своему плану. Результаты оказались блестящими. В 1844 г. он опубликовал отчет на 188 страницах, в котором были изложены результаты анализа остатков (имеются в виде остатки растворения платины в царской водке); новые методы разделения металлов платиновой группы; методы работы с бедными остатками; открытие нового металла – рутения; результаты анализа бедных остатков и простейшие методы разделения платиновых руд и остатков; новые свойства и соединения ранее известных металлов платиновой группы. Это была целая энциклопедия по химии платиновых металлов. К.К. Клаус выделил 6 г нового элемента из его двойной соли с калием. Он послал сообщение об этом И. Берцелиусу, но тот опять отнесся скептически. Здесь проявилось все мужество К.К. Клауса, который пошел вопреки мнению маститого ученого, доказав правоту своего открытия, и в 1845 г. И. Берцелиус заявил о признании им нового элемента. В России же была создана комиссия в составе академиков Г.И. Гесса и Ю.Ф. Фришше для проверки результатов работ

К.К. Клауса. Комиссия также подтвердила открытие. За это открытие К.К. Клаусу была присуждена полная Демидовская премия – 1000 рублей.

Название элемента происходит от латинского названия России – Рутения. К.К. Клаус дал такое название, движимый патриотическими чувствами и желая показать, что все работы в этой области были выполнены в России Г. Озанным, А. Снядецким и К. Клаусом. В общей сложности К.К. Клаус потратил 20 лет жизни на изучение платиновых металлов. Его можно по праву назвать родоначальником отечественной школы изучения платины и платиновых металлов (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

В слитках рутений представляет собой серебристо-белый металл с плотной гексагональной кристаллической структурой. В порошкообразном состоянии металл серого цвета. С химической точки зрения металлический рутений достаточно инертен, он не взаимодействует с многочисленными химическими реагентами. Металлический рутений, нагретый до температуры 600°C, на воздухе покрывается с поверхности синевато-черной пленкой RuO₂, а при сжигании на воздухе при температуре 1000°C превращается в летучий RuO₄. При нагревании рутений взаимодействует с фтором, хлором, серой, фосфором и мышьяком, образуя RuF₅, RuCl₂, RuCl₃, RuS₂, RuP, RuAs₂. При действии окиси углерода на металлический рутений при температуре 200°C и давлении 200 атм. образуется Ru(CO)₅. Поскольку нормальный потенциал системы Ru/Ru²⁺ равен +0,45 В, металлический рутений устойчив к действию кислот и даже царской водки в отсутствие кислорода, но образует рутенаты Me₂RuO₄ под действием расплавленных окислительно-щелочных смесей: KOH+KNO₃, KOH+KClO₃, K₂CO₃+KClO₃, KOH+KMnO₄, NaOH+Na₂O₂ (Рипан Р., Четьяну И., 1972).

4.4.36.2. Биогеохимия рутения

В природе рутений встречается как в самородном виде вместе с осмием, иридием и родием, так и в виде сульфида RuS₂, называемого лауритом, который содержит сульфиды и других платиновых металлов. Среди платиновых элементов рутений наименее распространен в природе. Его кларк в земной коре равен 5·10⁻⁶ %. В воде Мирового океана концентрация этого элемента составляет около 0,0007 мкг/л. Железомарганцевые конкреции и аналогичные им по составу рудные корки содержат рутения в количестве 1-20 мг/т (Филов В.А., 1989).

При ядерных реакциях в окружающую среду выделяются радионуклиды ¹⁰³Ru и ¹⁰⁶Ru. По данным Ф.И. Павлоцкой (1974), ¹⁰⁶Ru интенсивно накапливается в поверхностном слое почв. Однако в кислых почвах он становится подвижным и в значительных количествах мигрирует вниз по почвенному профилю. Общее количество ¹⁰⁶Ru, инжестированного в атмосферу в результате проведения ядерных взрывов, оценено в 1,2·10¹⁹ Бк. Интегральная концентрация ¹⁰⁶Ru в воздухе для Северного и Южного полушарий равна соответственно 1,5 и 0,35 пКюри·год/м³. В 70-е гг. XX столетия доза ¹⁰⁶Ru на легкие в Северном и Южном полушариях составляла соответственно 0,41 и 0,10 мГр (Москалев Ю.И., 1990).

Содержание рутения в растениях изменяется от 0,4 до 200 мкг/кг и в среднем составляет 5 мкг/кг сухой массы (Bowen H.J., 1979). Рутений отно-

нительно легко поглощается растениями из почвенного раствора. Его поглощение обычно пропорционально концентрации в растворе и скорости переноса воды, т. е. потребление растениями этого элемента носит пассивный характер. Большая часть поглощенного растениями рутения остается в самих корнях. Рутений сравнительно равномерно распределяется по органам и тканям животных и выводится преимущественно с мочой. Через 6 ч после внутреннего введения по концентрации в них рутения органы животных располагаются в следующем порядке: плазма крови 1,99 %, щитовидная железа 1,45 %, цельная кровь 1,34 %, легкие 1,25 %, почки 1,21 %, надпочечники 0,71 %, эпифиз+метафиз бедренной кости и шейные лимфатические узлы по 0,65 %, печень 0,64 %, селезенка 0,59 %, диафиз бедренной кости 0,57 %, слюнные железы 0,42 %, желудок 0,41 %, костный мозг 0,39 %, семенники 0,26 % мышцы 0,22 %, головной мозг 0,04 %. Этот элемент сравнительно медленно покидает кровяное русло. Через 1 ч после внутреннего введения изотопа ^{106}Ru в крови циркулирует около 35 % введенного количества, через 1 сут. – 10,2 % и через 8 сут. – 1,2 %. Через 1 сут. после внутреннего введения в мышечной ткани, скелете, печени и почках животных содержится 21,6; 12,3; 6,92 и 3,45 % рутения соответственно. Величина всасывания рутения из желудочно-кишечного тракта человека принята равной 0,05. Основное количество этого элемента всасывается в течение первых 35-60 мин, когда он находится в желудке и проксимальных отделах тонкого кишечника. Кислая среда желудка, сохраняя рутений в легкодиализуемом состоянии, способствует всасыванию его, в то время как щелочная среда кишечника, напротив, способствуя образованию гидрооксидов, угнетает его всасывание из кишечника (Москалев Ю.И., 1985).

4.4.37. Самарий

Элемент № 62 важен для атомной энергетики. Ему свойственно большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов – около 6500 барн. Это больше, чем у традиционных материалов регулирующих стержней атомных реакторов – бора и кадмия. Керамические материалы, в которые входит окись самария, стали использовать в качестве защитных материалов в реакторостроении. Особое внимание ученых и практиков привлекло интерметаллическое соединение самария с кобальтом SmCo_5 , оказавшееся великолепным материалом для сильных постоянных магнитов. Кроме того, самарий вводят в состав стекол, способных люминесцировать и поглощать инфракрасные лучи.

В.В. Станцо, 1977

4.4.37.1. Химия и история открытия самария

Самарий – химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 62 и атомной массой 150,36; редкоземельный металл, относится к лантаноидам. Природный самарий состоит из семи изотопов: ^{144}Sm , ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{149}Sm , ^{150}Sm , ^{152}Sm и ^{154}Sm , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляют

2,87, 4,94, 11,24, 13,85, 7,36, 26,90 и 22,84 %. Изотопы ^{147}Sm , ^{148}Sm и ^{149}Sm радиоактивны с периодом полураспада соответственно $1,08 \cdot 10^{11}$ лет, $7 \cdot 10^{15}$ лет и $1 \cdot 10^{16}$ лет. Кроме того, искусственно получены радиоактивные изотопы самария с массовыми числами 140-143, 145, 146, 151, 155, 156. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{141}Sm , ^{142}Sm , ^{145}Sm , ^{146}Sm , ^{151}Sm , ^{153}Sm , ^{155}Sm и ^{156}Sm , имеющих период полураспада соответственно 10,2 мин, 72,49 мин, 340 сут., $1,03 \cdot 10^8$ лет, 90 лет, 46,7 ч, 22,1 мин и 9,4 ч (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома самария: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 180,2, ковалентный – 166, ионный: Sm^{2+} – 111, Sm^{3+} – 100 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,17, по Оллреду 1,07; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 8,01, по Фрезе-Фишеру 11,06 (Эмсли Дж., 1993).

Название элементу дал П.Э. Лекок де Буабодран. Его происхождение П.Р. Таубе и Е.И. Руденко (1972) связывают с минералом самарскитом, найденном в середине XIX в. на Урале и названном в честь смотрителя горного округа инженера В.Е. Самарского.

Несколько иная версия у В.В. Станцо (1977): «Еще в 1816 г. И. Берцелиус опубликовал анализ найденного в Швеции черного минерала, содержащего иттриевую землю, пятиокись тантала, окислы вольфрама, урана и некоторых других элементов. Через 23 года немецкий минералог Густав Розе описал подобный же минерал, найденный в Ильменских горах на Урале, и назвал его уранотанталом. А еще через 7 лет, в 1846 г., московский химик Р.И. Герман переименовал этот минерал в иттрильменит, т. к., по его мнению, в минерале был новый элемент ильмений. Однако не прошло и года, как профессор химии Берлинского университета Генрих Розе – брат Густава Розе – доказал, что, с одной стороны, в уранотантале преобладает не тантал, а похожий на него ниобий, а с другой, – что «ильмениевая кислота» Р.И. Германа всего лишь смесь пятиокиси ниобия с трехокисью вольфрама. Поэтому оба предлагавшихся прежде названия минерала он считал неприемлемыми, неправильными. Заканчивая сообщения о своих новых результатах, Г. Розе писал: «Я предлагаю изменить название уранотантал в самарскит, в честь полковника Самарского, по благосклонности которого я был в состоянии производить над этим минералом все изложенные наблюдения» («Горный журнал», 1847, ч. 11, кн. 4, с. 118). Поясним, что Василий Евграфович Самарский-Быховец (1803-1870) был с 1845 по 1861 г. начальником штаба Корпуса горных инженеров. Он предоставил Г. Розе для исследования образцы черного уральского минерала. А притча об «угодливом чиновнике» – не более чем вымышленное литературное дополнение к истории... Так или иначе первая глава истории элемента самария связана с Россией. Вторая – с Францией. В 1878 г. французский химик Э. Делафонтен выделил из самарскита окись дидима. В спектре дидима, полученного из самарскита, он обнаружил две новые линии. Решив, что они принадлежат новому элементу, он сразу же дал этому элементу название «деципий» – от латинского *decipio*, что значит обманывать. Вслед за этим появились и другие сообщения о необычных спектральных линиях в окиси дидима. Окончательно подтвердил неоднородность этого вещества один из «укрепителей периодического закона»,

П.Э. Лекок де Буабодран. Он, как и Э. Делафонтен, нашел две новые голубые линии, но эти линии отличались от линий деципия. П. Лекок де Буабодран назвал новый элемент самарием, как бы лишней раз подчеркивая, что тот получен из самарскита. Произошло это в 1879 г. Годом позже швейцарский химик Ж. Мариньяк при исследовании самарскита получил две фракции, одна из которых давала точно такой же спектр, как и элемент, открытый П. Лекоком де Буабодраном. Так было подтверждено открытие самария.

Самарий – белый металл семейства редкоземельных элементов. Относительно устойчив в сухом воздухе, но во влажном – окисляется с поверхности. В соединениях самарий, как правило, бывает трехвалентным. В виде исключения в твердых солеобразных соединениях он может быть двухвалентным. Окислы самария в воде практически нерастворимы, однако они обладают ярко выраженным основным характером. Соли этого элемента кристаллизуются чаще всего с водой. Хлориды, нитраты и сульфаты самария в воде легко растворимы. Труднорастворимы оксалаты, фториды, карбонаты и фосфаты. Полученные восстановлением сульфатов сильно окрашенные сульфиды при кипячении разлагаются водой (Реми Г., 1974).

4.4.37.2. Биогеохимия самария

Кларк самария земной коры равен $7,9 \cdot 10^{-4}$ %. В поверхностных слоях Атлантического и Тихого океанов концентрация этого элемента составляет $4 \cdot 10^{-11}$ %, в глубинных – $(6,4-10,0) \cdot 10^{-11}$ % (Эмсли Дж., 1993). Самарием обеднены ультраосновные магматические горные породы и известняки (табл. 95; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 95. Содержание самария в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–0,9	Глины	6,0–6,5
Основные	0,9–7,0	Сланцы	5–7
Средние	6–18	Песчаники	4–10
Кислые	6–11	Известняки	1,3–2,1

Ю.А. Балашов (1976) приводит данные по содержанию самария в многочисленных породах земной коры и других природных объектах (табл. 96.) Среднее содержание самария в почвах мира колеблется в пределах 29,5-40,0 мг/кг. Как следует из сводки, Содержание этого элемента в подзолистых почвах колеблется от 5,05 до 8,39 и в среднем составляет 6,32 мг/кг, в черноземах – соответственно 4,17-6,75 и 5,18 мг/кг, лесных почвах – 2,27-10,19 и 6,22 мг/кг (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Как показали исследования О.А. Самоновой (1992), содержание самария в гумусовых горизонтах различных типов почв Российской Федерации изменяется в пределах 1,6-9,8 мг/кг (табл. 97).

Таблица 96. Среднее содержание самария в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты (бронзовые и гиперстеновые)	0,22	Толейты островных дуг	2,4
Силикатная фаза хондритов	0,27	Толейты континентальные	4,1
Лерцолиты всех районов	0,53	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	4,29
Лерцолиты срединно-океанических хребтов	0,29	Щелочные базальты	7,1
Лерцолиты континентов и островов	0,93	Кимберлиты	10,5
Гарцбургиты срединно-океанических хребтов	0,03	Базальты континентальные	6,58
Гарцбургиты океанических островов	0,41	Андезиты островных дуг	3,1
Эклогиты	1,99	Дацииты островных дуг	5,25
Толейты океанические	3,49	Риолиты	8,5
Толейты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	3,75	«Средние» породы с $SiO_2 < 60\%$	8,3
Толейты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	2,8	Гранитоиды с 60-70 % SiO_2	8,5
Граниты с $SiO_2 < 70\%$	8,3	Сланцы докембрия	3,91
Граниты докембрия	7,25	Карбонаты докембрия	0,56
Глины платформ	6,7	Железистые роговики и кварциты	1,05
Пески платформ	2,7	Среднее для 18 докембрийских формаций	2,6
Карбонаты платформ	1,5	Карбонаты геосинклинали	1,4
Глины геосинклинали	5,8	Граувакки и метапесчаники докембрия	4,1
Пески геосинклинали	3,7	Морская вода периферии океана*	17,5
Осадочные породы платформ	4,3	Морская вода открытого океана*	4,78

*Данные по морской воде в п.10-7 г/т

Таблица 97. Содержание самария в гумусовых горизонтах различных типов почв, мг/кг

Почвы	Содержание
Почвы горной тундры, Хибин	9,8
Подзолистые на ленточных глинах, Ленинград	3,4
Дерново-подзолистые, Верхнее Поволжье	1,6
Выщелоченные серые лесные, Тульская обл.	7,4
Черноземы, Воронежская обл.	5,7
Сероземы, коричневые, луговые, аллювиальные, Зааминский горно-лесной заповедник	8,2
Среднее в почвах	6,4

Содержание самария в почвах прежде всего определяется литогеохимическими особенностями почвообразующих пород. Рост концентрации этого элемента наблюдается в ряду: пески → супесчаный элювий кремневого песчаника → суглинки. Почвообразовательные процессы приводят к дифференциации самария по генетическим горизонтам. В серых лесных почвах его дифференциация носит элювиально-иллювиальный характер (табл. 98; Самонова О.А., 1992).

Таблица 98. Содержание самария в почвах Приволжской возвышенности

Род ландшафта, растительное сообщество	Почва	Глубина, см	Содержание Sm, мг/кг	Коэффициент радиальной дифференциации Sm
Элювиальный, липово-дубовый снытьево-осоковый лес	Темно-серая лесная глубокоглеевая суглинистая на покровных суглинках	5–12	6,8	0,3
		20–28	4,7	0,2
		45–55	4,6	0,2
		85–95	11,0	0,6
		130–140	19,7	1,0
Трансэлювиальный, липово-березовый снытьево-осоковый лес	Серая лесная супесчаная на песках	7–15	2,6	2,9
		35–15	1,7	1,8
		65–75	3,4	3,8
		100–110	0,9	1,0
Элювиальный, липово-дубовый купеносоковый лес	Дерновая лесная супесчаная на элювии окремненных песчаников	2–10	0,8	1,0
		12–20	0,9	1,1
		28–35	0,8	1,0
Трансаккумулятивный, клеверо-костровое сообщество	Чернозем оподзоленный суглинистый на делювиальных суглинках	10–20	5,3	0,8
		30–40	4,8	0,8
		50–60	6,1	1,0
		90–100	4,9	0,8
		135–145	6,3	1,0
Суперавальный, вязово-ольховый подмаренниково-снытьевый лес	Пойменная слоистая дерново-глееватая супесчаная на песках	7–12	1,2	1,5
		15–23	0,9	1,1
		30–40	5,1	6,4
		75–85	2,2	2,8
		87–95	5,8	8,3
	100–110	0,8	1,0	
Кларк литосферы			8,0	

Относительно большее накопление самария в горизонте **В** по сравнению с гумусово-элювиальным горизонтом связано с увеличением количества илестых частиц и, соответственно, сорбционной емкости горизонта. Особое внимание обращает на себя его распределение в пойменной слоистой дерново-глеевой почве. Максимальная концентрация этого элемента приурочена ко второму погребенному гумусовому горизонту. Это свидетельствует о более интенсивной сорбции самария как органическими, так и минеральными коллоидами, т. к. второй погребенный гумусовый горизонт, как правило, отличается тяжелосуглинистым гранулометрическим составом и наиболее высоким содержанием гумуса. Анализ коэффициентов радиальной дифференциации элемента в различных типах почв показал, что наиболее слабая контрастность распределения присуща дерновой лесной почве на элювии окремненных песчаников, а его характер отличается как от почв на суглинках, так и от почв на песках. Причина этого, видимо, заключается в почвообразующих отложениях – их слабой выветрелости, преобладании первичных минералов над вторичными. Таким образом, количество сорбированных (способных к миграции) форм самария в данном случае значительно меньше, чем в суглинках и песках (Самонова О.А., 1992).

Самарий обнаружен в растениях, принадлежащих к различным ботаническим семействам. По данным Н.Л. Bowen (1979), содержание этого элемента в растениях находится в диапазоне 0,2-800 мкг/кг сухой массы. Наибольшие количества самария обнаружены в лишайниках и мхах – 60-800 мкг/кг, наименьшие – в овощах – 0,2-100 мкг/кг сухой массы. Древесные растения отличаются сравнительно высокой усвояющей способностью этого элемента. Содержание самария в древесных растениях изменяется от 200 до 700 мкг/кг сухой массы.

Самарий может поступать в организм животных и человека через желудочно-кишечный тракт, кожу и органы дыхания. Наибольшие количества его обнаружены в селезенке. У больных, страдающих алкоголизмом, содержание самария в организме значительно выше, чем у здоровых людей. Коэффициент резорбции из желудочно-кишечного тракта человека $3 \cdot 10^{-4}$. Содержание самария в скелете животных составляет 33,2 % от всосавшегося количества, в печени и выделениях с калом – 47,9 % (Василенко И.Я., 1990). Как показали исследования А.И. Семенова (1972), из организма самарий выделяется в основном с калом. За 128 сут. после внутривенного введения этого элемента с калом выделялось 63,3 %, с мочой 5,2 % введенного количества.

Самарий не является металлом, абсолютно необходимым для жизни на Земле, ни тем более «металлом смерти» – сильно действующим ядом. Судя по результатам исследований биологических функций, самарий, как и другие лантаноиды, организмы могли бы использовать как «металл жизни», но этому помешала его малая концентрация в верхнем слое земной коры и поверхностных водах, поскольку этот элемент относится к чрезвычайно рассеянными на нашей планете элементам. Сходство химических свойств самария и кальция позволяет ему конкурировать с ионами двухвалентного кальция за место в ферментативных системах и тем самым ингибировать активность целого ряда ферментов, стимулируемых кальцием. Самарий может связываться изоморфно с магнием в определенных участках молекул РНК, тем самым может быть вовлечен в нуклеиновый обмен (Золин В.Ф., Коренева Л.Г., 1980).

4.4.38. Свинец

Свинец – типичный рассеянный элемент, содержащийся во всех компонентах окружающей среды... Живые организмы на протяжении длительной эволюции адаптировались к природной концентрации этого элемента, активно его поглощают и содержат в своих тканях и органах. Свинец в определенных количествах – один из многочисленных факторов нормального развития и функционирования отдельных организмов, биоценозов и всей биосферы целом.

В.В. Добровольский, 1987

4.4.38.1. Химия и история открытия свинца

Свинец – химический элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 82 и атомной массой 207,2; мягкий, ковкий, пластичный, тяжелый металл тускло-серого цвета. Природный свинец состоит из четырех стабильных изотопов: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb и

^{208}Pb , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 1,48, 23,6, 22,6 и 52,3 %; кроме них в следовых количествах присутствуют радиоактивные изотопы ^{209}Pb , ^{210}Pb , ^{211}Pb , ^{212}Pb и ^{214}Pb , имеющие период полураспада соответственно 3,253 ч, 22,3 г., 36,1 мин, 10,64 ч и 26,8 ч. Известны также искусственные радиоактивные изотопы свинца с массовыми числами 194-203, 205.

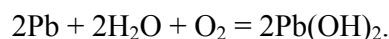
Электронная структура атома свинца: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^2 6p^2$; атомный радиус 175, ионный: Pb^{2+} – 132, Pb^{4+} – 84, Pb^{4-} – 215, ковалентный – 154 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,33, по Оллреду 3,80; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 5,65, по Клементи 12,39, по Фрезе-Фишеру 15,33 (Осипов В.А., 1990; Эмсли Дж, 1993).

Свинец был известен за 6-7 тыс. лет до н. э. народам Месопотамии и Египта. За два тысячелетия до нашей эры свинец умели выплавлять в Индии и Китае. Его производство в Европе началось несколько позже, хотя в записях, относящихся к VI в до н. э., упоминается о свинце, привозившемся на Тирскую ярмарку. При владычестве царя Хаммурапи (1792-1750 гг. до н. э.) в Вавилоне свинец получали в больших количествах. Народам древнего мира свинец служил для изготовления статуй, предметов домашнего обихода, табличек для письма. Римляне пользовались свинцовыми трубами для водопроводов. Соединения свинца – «свинцовая зола» PbO , свинцовые белила $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ применялись в Древней Греции и Риме как составные части лекарств и красок. Крупнейшим поставщиком свинцовых белил был остров Родос. Способ, по которому их изготовляли, не утратил своего значения до настоящего времени. Он состоит в следующем. Куски свинца погружают в уксус, образующуюся соль продолжительное время кипятят с водой и в результате получают свинцовые белила. А вот свинцовый сурик впервые был получен весьма оригинально. Во время пожара в Пиренейском порту в огонь попали и бочки со свинцовыми белилами. Когда пожар потушили, в обуглившихся бочках нашли вещество красного света; это и был свинцовый сурик. Когда было изобретено огнестрельное оружие, свинец начали применять как материал для пуль. Ядовитость свинца отметили еще в I в. н. э. греческий врач Диоскорид и Плиний Старший.

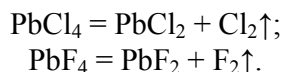
Долгое время свинец путали с оловом. Олово называли плюмбум альбум, а свинец – плюмбум нигрум. Лишь в средние века их стали признавать за различные металлы. Алхимики называли свинец сатурном и обозначали его знаком этой планеты. Греки называли свинец молибдос, а своим химическим символом Pb он обязан латинскому названию плюмбум (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Свинец сравнительно мало активен химически. Для него характерны степени окисленности +2 и +4; значительно более устойчивы и многочисленны соединения со степенью окисленности +2. Металлический блеск свежего разреза свинца постепенно исчезает на воздухе вследствие образования тончайшей пленки PbO , предохраняющей от дальнейшего окисления. Свинец с кислородом образует ряд окислов: Pb_2O , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 и PbO_3 . В отсутствие кислорода вода при комнатной температуре на свинец не действует, но он разлагает горячий водяной пар с образованием

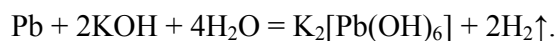
оксида свинца и водорода. В присутствии кислорода свинец постепенно разрушается водой с образованием гидроксида свинца:



Соединение свинца с водородом PbH_4 получается в небольших количествах при действии разбавленной соляной кислоты на Mg_2Pb . PbH_4 – бесцветный газ, который очень легко разлагается на свинец и водород. При нагревании свинец соединяется с галогенами, образуя галогениды PbX_2 . Все галогениды свинца малорастворимы в воде. Получены также галогениды PbX_4 ; тетрафторид PbF_4 – бесцветные кристаллы и тетрахлорид PbCl_4 – желтая маслянистая жидкость. Оба соединения легко разлагаются, выделяя F_2 или Cl_2 ; гидролизуются водой.



С азотом свинец не реагирует. Азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ получают взаимодействием растворов азидата натрия NaN_3 и солей двухвалентного свинца; бесцветные игольчатые кристаллы, труднорастворимые в воде; при ударе или нагревании разлагается на Pb и N_2 со взрывом. Сера взаимодействует со свинцом при нагревании с образованием сульфида PbS – черного аморфного порошка. Сульфид может быть получен также при пропускании сероводорода через растворы солей двухвалентного свинца; в природе встречается в виде свинцового блеска – галенита. В ряду напряжений свинец стоит выше водорода. Нормальные электронные потенциалы соответственно равны $-0,126$ В для $\text{Pb} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$ и $+0,65$ В для $\text{Pb} \leftrightarrow \text{Pb}^{4+} + 4\text{e}$. Однако свинец не вытесняет водород из разбавленных соляной и серной кислот, вследствие перенапряжения H_2 на Pb , а также образования на поверхности металла защитных пленок труднорастворимых хлорида PbCl_2 и сульфата PbSO_4 . Концентрированные H_2SO_4 и HCl при нагревании действуют на свинец, причем получают растворимые комплексные соединения состава $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ и $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$. Азотная, уксусная и лимонная кислоты растворяют свинец с образованием солей свинца. По растворимости в воде соли делятся на растворимые (ацетат, нитрат и хлорат свинца), малорастворимые (хлорид и фторид) и нерастворимые (сульфат, карбонат, хромат, фосфат, молибдат и сульфид). Соли четырехвалентного свинца могут быть получены электролизом сильно подкисленных H_2SO_4 растворов солей двухвалентного свинца; важнейшие из солей четырехвалентного свинца – сульфат $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ и ацетат $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$. Соли четырехвалентного свинца склонны присоединять избыточные отрицательные ионы с образованием комплексных анионов, например плюмбатов $(\text{PbO}_3)^{2-}$ и $(\text{PbO}_4)^{4-}$, хлороплюмбатов $(\text{PbCl}_6)^{2-}$, гидроксоплюмбатов $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$. Концентрированные растворы едких щелочей при нагревании реагируют со свинцом с выделением водорода и гидроксоплюмбатов (Раецкая Ю.И., 1976):



4.4.38.2. Биогеохимия свинца

Кларк свинца земной коры равен $1,6 \cdot 10^{-3} \%$, почв – $1 \cdot 10^{-3}$, морской воды – $5 \cdot 10^{-4}$, растений – $1 \cdot 10^{-5}$, животных – $1 \cdot 10^{-6} \%$; технофильность – $2 \cdot 10^9$ (Виноградов А.П., 1957; Перельман А.И., 1989; Александрова Э.А., Гайдукова Н.Г., Кошеленко Н.А. и др., 2001).

Концентрация свинца возрастает от вещества верхней мантии к гранитному слою земной коры. Накопление этого элемента в земной коре связано не только с его активным выплавлением из вещества мантии, но также с образованием радиогенных изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb . По данным А.И. Тугаринова (1973), около $\frac{1}{3}$ массы свинца, содержащегося в земной коре, возникло в результате радиоактивного распада изотопов урана ^{235}U , ^{238}U и тория ^{232}Th .

Концентрация свинца в земной коре сильно варьирует, распределение значений обычно аппроксимируется логнормальным законом. Помимо основного рассеянного состояния, он входит в состав более чем 200 минералов, и только три из них образуют промышленные запасы элемента: галенит PbS , англезит PbSO_4 и церрусит PbCO_3 (Зырин Н.Г., Каплунов Е.В., Сердюкова А.В. и др., 1985).

Свинец входит в состав многих породообразующих минералов. Количество элемента в одном и том же минерале может колебаться в значительных пределах. Например, в калиевых полевых шпатах найдено от 10 до 280 мг/кг свинца. Содержание его в плагиоклазах увеличивается с повышением концентрации SiO_2 , в меньшей степени кальция, но главным образом с увеличением содержания калия за счет способности свинца замещать его позиции в кристаллической решетке минералов вследствие близости их ионных радиусов (Тейлор С., 1972).

При выветривании горных пород происходит освобождение ионов Pb^{2+} из кристаллических структур породообразующих минералов и с поверхности дефектов реальных кристаллов (Добровольский В.В., 1998). Данные о распространенности свинца в земной коре свидетельствуют о накоплении его в кислых сериях магматических пород и в глинистых осадках, в которых обычные концентрации этого элемента колеблются в пределах 10-40 мг/кг. В то же время, в ультраосновных породах и известковистых осадках его содержится 0,1-10 мг/кг (табл. 99; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 99. Содержание свинца в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1-1,0	Глины	20-40
Основные	3-8	Сланцы	18-25
Средние	12-15	Песчаники	5-10
Кислые	10-24	Известняки	3-10

Большую долю в содержании свинца изверженных и метаморфических пород вносят полевые шпаты; хотя некоторые акцессорные минералы часто содержат больше элемента, но вклад последних в общее содержание свинца невелик. В слюдистых минералах (мусковит, биотит) и в хлоритах свинца меньше, чем в широко распространенных породообразующих минералах (Каплунов Е.В., Сердюкова А.В., Симонов В.Д., 1985).

Свинец является постоянным компонентом атмосферы, гидросферы и литосферы Земли. Его миграция имеет четко выраженный циклический характер. Вне живого вещества рассеянный свинец мигрирует либо в растворимых формах, либо в связанных с твердой фазой. Главным источником форм, связанных с твердой фазой, служат континенты. Перенос этих форм в океан осуществляется преимущественно речным стоком и отчасти через атмосферу.

Природными источниками металла в атмосфере являются выветривание горных пород, эрозия почв, вулканические газы и аэрозоли, дымы лесных пожаров и морские аэрозоли; антропогенными – металлургические заводы и предприятия, производящие красители, химикаты, пестициды, батареи, аккумуляторы; сжигание угля, торфа, масел, городских отходов; производство и применение боеприпасов; распашка земель (Минеев В.Г., Алексеев А.А., Тришина Т.А., 1982).

Согласно исследованиям Дж.В. Мура и С. Рамамурти (1987), природная концентрация свинца в воздухе составляет $3 \cdot 10^{-6}$ млн⁻¹. По данным В.В. Добровольского (1998), концентрация этого элемента в воздухе над неурбанизированными районами континентов варьирует от 0,2-0,5 до 300-400 нг/м³. Столь широкая вариация объясняется влиянием различных природных источников свинца, из которых наиболее важным является количество высокодисперсной минеральной пыли. По данным Т.Н. Жигаловской, Э.П. Маханько, А.И. Шилиной и др. (1974), при минимальном содержании пыли концентрация этого элемента в воздухе изменяется в более узких пределах – от 0,5 до 8,0 нг/м². Самые низкие концентрации свинца – 0,008-0,04 мкг/л – обнаружены в воздухе центральной части Антарктиды, где техногенное воздействие минимально и куда вследствие устойчивого антициклона в наименьшей степени попадают техногенные продукты из других районов мира. Низкие концентрации свинца в атмосфере характерны для центральных частей океанов (Учватов В.П., 1987).

В рыхлых продуктах выветривания, которые покрывают поверхность континентов и активно развеиваются ветром, концентрация свинца достигает до $2 \cdot 10^{-3}$ %. При среднем содержании пыли в атмосфере около 30 мг/м³, в 1 м³ воздуха, по расчетам В.В. Добровольского (1998), должно находиться около 0,6 нг свинца, а в 1 км³ – 0,6 г. В действительности же концентрация этого элемента в континентальных аэрозолях значительно выше и колеблется от 30-50 до 100-500 мкг/г. Такое расхождение между расчетным и фактическим содержанием свинца в континентальных аэрозолях, по мнению В.В. Добровольского (1998), происходит в результате аккумуляции на поверхности тонких пылевых частиц рассеянного свинца, поступившего из других источников.

Коэффициент аэрозольной аккумуляции (K_a) свинца в твердой фазе аэрозолей к кларку этого элемента в гранитном слое земной коры равен 30.

«Такие концентрации свинца в твердой фазе аэрозолей, – пишет В.В. Добровольский (1998), – обуславливают его содержание в воздухе незагрязненных районов от 0,9-1,5 до 3-15 нг/м³, а в 1 км³ приземного слоя тропосферы находится от 1 до 15 г свинца. Таким образом, разница между массой свинца, которую можно ожидать, исходя из концентрации металла в рыхлых продуктах выветривания, покрывающих поверхность континентов, с одной стороны, и из концентрации в твердой фазе аэрозолей – с другой, весьма значительна. Эта разница окажется еще больше, если учитывать циклическую миграцию тонкой пыли в тропосфере».

По расчетам В.Г. Минеева, А.А. Алексеева и Т.А. Тришиной (1982), содержание свинца в атмосфере над городами и промышленными предприятиями может в 10000 раз превышать естественный уровень. Около 98 % всего свинца поступает в экосистемы в результате сгорания моторного топлива. При выплавке и очистке металла в атмосферу выбрасывается 89000 т этого элемента, а ежегодное поступление в атмосферу в результате сжигания угля и масел составляет соответственно 3500 и 50 т. Незначительные количества органических соединений свинца поступают в воздух при прямом испарении тетраэтилсвинца из бензина. В выхлопных газах автомобилей большая часть свинца находится в виде PbBr₂, PbBrCl, Pb(OH)Br, (PbO)₂PbBr₂ и (PbO)₂PbBrCl. В течение суток 75 % бромидов и ~30-40 % хлоридов разрушается с образованием окиси, карбоната и оксикарбоната свинца. Свинец также может быстро связываться со следами иода в атмосфере с образованием стабильного соединения PbI₂, которое препятствует прохождению солнечной радиации. Возможно разложение PbBrCl с потерей брома под влиянием ультрафиолетовой радиации. По оценкам Дж.В. Мура и С. Рамамурти (1987), свинец удерживается в воздухе в течение 14 сут. По данным В.В. Добровольского (1998), для основной массы пылевых частиц-носителей свинца наиболее характерен период полного возобновления («время жизни» аэрозолей всего лишь 7 сут.). Следовательно, циклическая обращаемость пылевых частиц-носителей свинца в системе поверхность суши–тропосфера происходит около 50 раз на протяжении одного года.

Анализ литературных данных, выполненный В.П. Учватовым (1987), показывает, что содержание свинца в жидких и твердых осадках, выпадающих в различных районах мира, варьирует в широких пределах – от 0,008-0,04 до 68,7-78,5 мкг/л. Низкое содержание свинца в осадках типично для центральных частей океанов и Антарктиды; несколько выше оно в осадках в Гренландии, т. к. здесь происходит более интенсивный атмосферный перенос из промышленных районов. Для большей части бывшего СССР содержание свинца в атмосферных осадках не превышает 10 мкг/л, составляя в среднем 1-3 мкг/л. В США региональный фон содержания этого элемента составляет 5-12 мкг/л. Наибольшее содержание свинца установлено в атмосферных осадках Европейского континента, где происходит наиболее интенсивное техногенное воздействие на биосферу (Учватов В.П., 1987).

Общий запас свинца атмосферы равен $15,6 \cdot 10^9$ г (рис. 119; Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

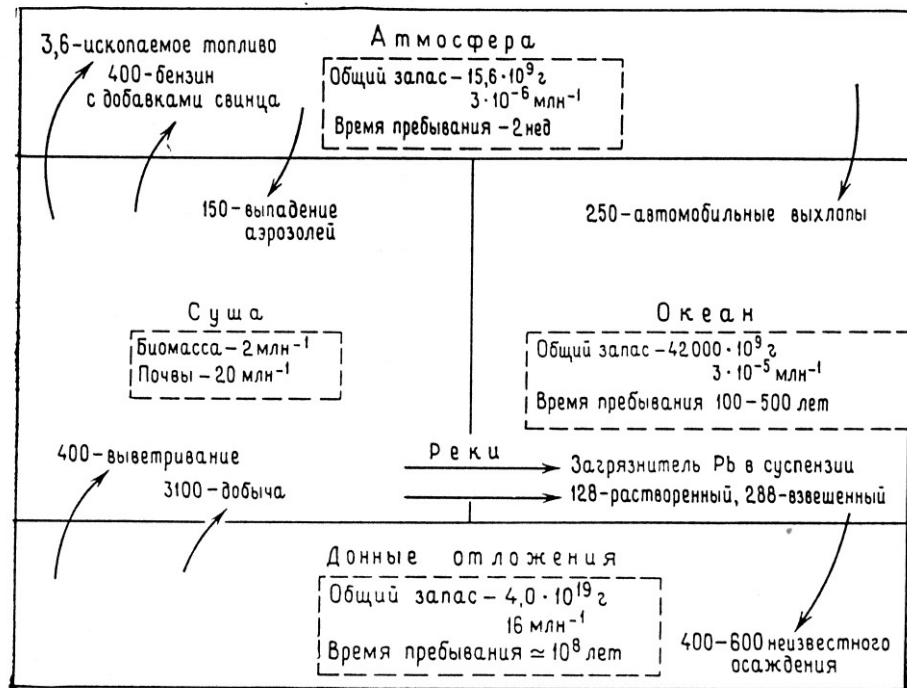


Рис. 119. Глобальный цикл свинца в окружающей среде (10^6 кг/год)

В результате многократного выпадения осадков за год на поверхность суши поступает около $300 \cdot 10^3$ т свинца и примерно $(40-50) \cdot 10^3$ т переносится с тонкой пылью в тропосферу над Мировым океаном и там осаждается (Добровольский В.В., 1998).

Небольшая часть освободившегося из кристаллических структур горных пород Pb^{2+} в процессе выветривания поступает в поверхностные и грунтовые воды. По данным В.В. Добровольского (1998), средняя концентрация растворимых форм свинца в речном стоке с континентов близка 1 мкг/л, в твердой фазе речных взвесей – 100 мкг/л. С речным стоком выносятся водорастворимого свинца примерно $41 \cdot 10^3$ т/год, а связанного в составе взвесей – на порядок больше. В пелагическую часть океана поступает не более $2 \cdot 10^5$ т свинца в год в составе тонких взвесей и около $(25-30) \cdot 10^3$ т/год в составе растворимых соединений. В дальнейшем, благодаря процессам биофильтрации морской воды организмами планктона, значительная часть взвесей и некоторая часть водорастворимых форм удаляется в осадки.

Содержание свинца в чистых природных водах составляет 0,03-1,2 мкг/л (Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В., 1976). По оценке С.С. Patterson (1965), концентрация элемента в поверхностных водах Земли в настоящее время в 10 раз больше, чем в доисторическое время; она составляет 5 мкг/л. Случаи хронического отравления человека отмечены при концентрациях свинца в воде от 0,042 до 1 мг/л. ПДК свинца в питьевой воде, установленная ВОЗ и действующая в России, Англии, Франции и Финляндии, составляет 0,1 мг/л, в США – 0,05 мг/л. Концентрация свинца более 5 мг/л в воде для постоянного орошения почв не допускается.

Конечный резервуар захоронения свинца – донные отложения. Они могут его адсорбировать Pb и, следовательно, регулировать концентрацию этого элемента в воде, играя роль своеобразного буфера. Содержание свинца в донных отложениях составляет 20-35 мг/кг (Минеев В.Г., Алексеев А.А., Тришина Т.А., 1982).

Характерной особенностью свинца является тенденция к образованию им соединений слабой растворимости с главными компонентами – анионами природных вод и почвенного раствора. Гидроксиды, карбонаты и сульфиды свинца могут выступать в качестве ограничителей растворимости и миграции элемента. В широком диапазоне природных условий (Eh-pH) свинец присутствует преимущественно в двухвалентной форме (рис. 120; Hem J.D., 1976).

Растворимость соединений свинца в диапазоне pH 8,5-11,0 и восстановительных условиях при pH 2 низкая – менее чем 1 мкг/л; в интервале pH 6-8 растворимость элемента является сложной функцией pH, концентрации CO₂ и соединений серы в воде. В природных растворах с pH ниже 6,5, если активность CO₂ менее 10⁻³ М, растворимость свинца может быть выше, чем указано на диаграмме. Концентрация свинца в пределах поля устойчивости PbSO₄ составляет <5 мг/л, ниже pH 2 растворимость увеличивается за счет образования HSO₄⁻. Восстановительные условия ведут к образованию осадка сульфида свинца, который характеризуется очень низкой растворимостью.

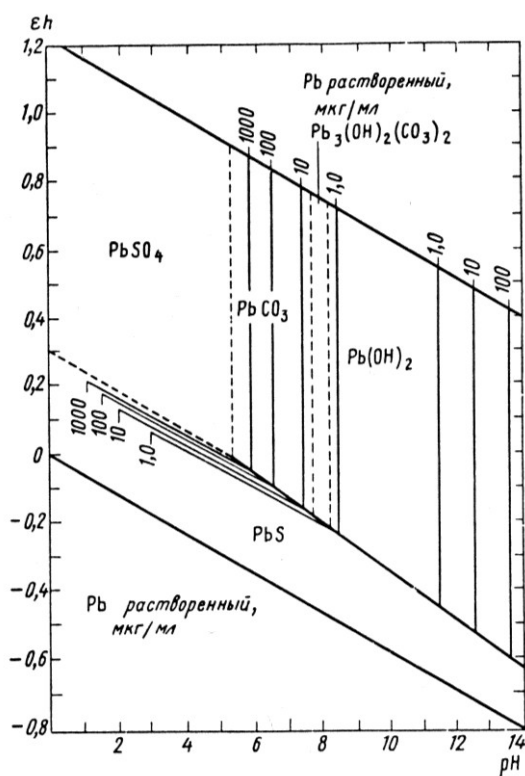


Рис. 120. Поля устойчивости соединений свинца в системе Pb+CO₂+S+H₂O при 25°C и 1 атм.

Активность растворенного CO₂ и соединений S 10⁻³М. Ионная сила раствора 0,005.

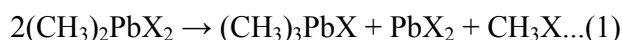
Соединения PbO_2 и Pb_2O_3 имеют узкие поля устойчивости и не играют большой роли в гипергенных процессах. Наличие значительного количества фосфат-ионов в природных растворах снижает концентрацию свинца. Но, как правило, в природных водах фосфат-ионы не присутствуют в достаточно большом количестве, чтобы определять судьбу растворенного свинца, однако этот фактор может быть определяющим в почвенном растворе при внесении фосфорных удобрений. При pH выше 6 из 0,1 М растворов соединений свинца осаждаются его гидроксид, который неустойчив и, теряя гидратную воду, переходит в PbO (Каплунов Е.В., Сердюкова А.В., Симонов В.Д., 1985).

Особенности распределения и миграции свинца в природных водах обуславливаются интенсивностью осаждения и комплексообразованием с органическими и неорганическими лигандами. Геохимическая подвижность свинца зависит от физико-химических свойств формирующихся комплексов.

В результате гидролиза фосфатов и сульфидов свинца при $pH > 6$ образуется $Pb(OH)^+$, а при $pH > 10$ – нерастворимый $Pb(OH)_2$. При pH 8,5 $Pb(OH)^+$ является главной формой только в том случае, если содержание хлоридов находится в пределах 350-56200 мг/л. В морской воде, содержащей 20000 мг/л хлора, при pH 8,1-8,2 $Pb(OH)^+$ будет преобладать над хлоридными комплексами. Ион гидроксила, широко распространенный в природных водах, взаимодействуя с металлами, изменяет их подвижность. Катионы Pb^{2+} и $Pb(OH)^+$ присутствуют в воде при pH 6 в равных концентрациях, а при pH 8 доминирует $Pb(OH)^+$, который по своим сорбционным способностям заметно отличается от Pb^{2+} .

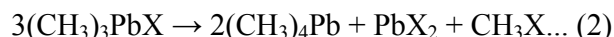
Свинец формирует довольно стабильные хелаты с органическими лигандами, содержащими донорские атомы серы, азота и кислорода. Вследствие относительной слабости связей $Pb-C$ органические соединения свинца менее стабильны, нежели аналогичные соединения углерода и кремния. Природа и количество органических групп определяют стабильность соединения. В целом арилсоединения свинца более стабильны, чем алкилированные, и их стабильность увеличивается с ростом количества органических групп.

Диметилсвинец диспропорционирует необратимо:



Стехиометрия данного уравнения не зависит от типа или концентрации добавленной соли. Это реакция первого порядка, усиливающаяся с увеличением содержания соли; последовательность усиливающего влияния анионов (X^-) на скорость реакции (1) такова: ацетаты, перхлораты, нитраты, хлориды, нитриты, бромиды, сульфоцианиды, иодиды.

$(CH_3)_3PbX$ диспропорционирует медленно следующим образом:



Влияние названных выше анионов на реакцию (2) менее значительно, чем на реакцию (1).

Биометилирование Pb^{2+} анаэробными культурами бактерий приводит к образованию тетраметилсвинца (Me_4Pb). Согласно Дж.В. Мура и С. Рамамурти (1987) биометилирование осуществляется в следующих условиях: 1) при значимых содержаниях Pb^{2+} (1-10 мкг/мл); 2) при низких концен-

трациях сернистых соединений, исключающих осаждение свинца в виде PbS; 3) при возрасте бактерий не более 6-7 недель.

Тетраметилсвинец может образовываться при инкубации бактерий на свинецсодержащих донных отложениях. Добавление солей Me_3Pb^+ и нитрата или хлорида свинца увеличивает количество образующегося тетраметилсвинца. В то же время чистые виды изолированных бактерий не могут метилировать соли PbX_2 .

A.W. Jarvie, R.N. Markall и H.R. Potter (1975) исключают возможность микробиогенного метилирования свинца в анаэробных донных отложениях и объясняют образование Me_4Pb хемогенной трансформацией. F. Huber, U. Schmidt и H. Kirchmann (1978) экспериментальным путем установили соотношение тетраметилсвинца, получаемого хемогенным и биогенным путем. В частности, около 15-19 % общего количества Me_4Pb продуцируется биологически. Источниками тетраметилсвинца в анаэробных микробиологических системах являются триметилсвинец и неорганический Pb^{2+} (рис. 121; Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

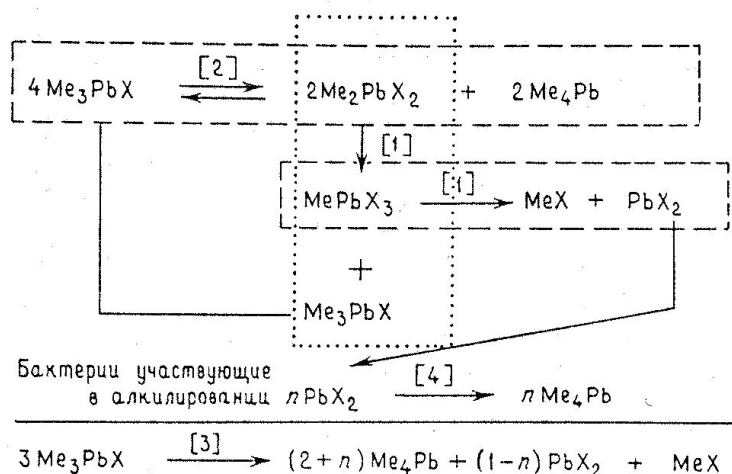


Рис. 121. Источники тетраметилсвинца Me_4Pb в анаэробной бактериальной культуре

Метилирование свинца в природных условиях наблюдается не часто. Однако в силу своей высокой токсичности органические соединения свинца представляют определенную опасность. Положение усугубляется и тем, что названные соединения в больших количествах производятся промышленностью и поступают в окружающую среду.

Естественные концентрации свинца в верхних горизонтах различных почв мира колеблются в пределах 3-189 мг/кг; средние значения по типам почв составляют 10-67 мг/кг. Содержание этого элемента в почве вблизи автодорог достигает 600-700 мг/кг (Добровольский В.В., 1983; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989) В почвах Русской равнины содержание свинца колеблется в пределах $(0,37-4,33) \cdot 10^{-3} \%$ (Виноградов А.П., 1957).

В типичных зональных почвах бывшего СССР нормальное или фоновое содержание свинца следующее: тундрово-глеевые – 15-29 мг/кг, дерново-подзолистые – 6-15 мг/кг, серые лесные – 10-25 мг/кг, черноземы – 13-28 мг/кг, каштановые – 18-26 мг/кг, красноземы – 20-38 мг/кг. Фоновая концентрация этого элемента в почвах Европейской части Российской Федерации колеблется в пределах 15-47 мг/кг. В почвах Притиссенской низменности и предгорий Закарпатья свинца находят от 23 до 168 мг/кг. Высокие концентрации его обнаружены в лугово-глеевых, дерново-глеевых и бурых лесных почвах этих районов – 61, 67 и 56 мг/кг соответственно. Повышено содержание элемента в почвах со свинцовым оруденением. В почвах Армении оно достигает 1700 мг/кг, Аджарии – 660 мг/кг и Забайкалья – 2100 мг/кг.

Почвы США, не связанные с ореолами рассеяния рудных тел, содержат от 2 до 200 мг/кг свинца. В верхних горизонтах черноземов Канады концентрация элемента равна 6-12 мг/кг, приблизительно столько же имеют пахотные почвы Дании – 18,6 мг/кг. Значительно больше этого элемента в почвах Западной Канады – 52 мг/кг, Англии и Уэльса – 50 мг/кг. Фоновые участки почв некоторых районов Польши имеют концентрацию элемента 40 мг/кг. В известковистых почвах Китая содержание свинца составляет 17-280 мг/кг при среднем значении 57 мг/кг. Высокие уровни содержания этого элемента – выше 100 мг/кг – обнаружены и в почвах Японии. По мнению В.Е. Davies (1977), верхний предел содержания свинца в нормальных почвах должен быть установлен в 70 мг/кг. Однако, по расчетам Т.И. Григорьевой (1978), загрязнение почвы этим элементом уже на уровне 50 мг/кг небезопасно для здоровья человека.

Содержание свинца в почвах определяется прежде всего региональными факторами: составом почвообразующих пород, рельефом местности, климатом, растительным покровом. В последнее время к перечисленным факторам прибавился антропогенный источник поступления элемента. Чтобы оценить его влияние, необходимо знание естественных, т. е. фоновых уровней содержания свинца, так называемых точек отсчета, по которым впоследствии можно будет следить за изменениями, происходящими в почвах. Под фоновым подразумевается содержание элемента в почвах на большом удалении от районов поступления загрязнений. Фоновое содержание свинца в каждом типе почв зависит главным образом от состава почвообразующих пород. Коэффициент корреляции между содержанием свинца в почвообразующих породах и почвах при фоновом содержании равен $0,86 \pm 0,17$ при $r=0,95$. Для каждого типа почв характерны незначительные колебания в содержании свинца, обусловленные составом почвообразующих пород. Так, для почв лесной, лесостепной и степной зон Европейской части бывшего СССР характерно невысокое содержание свинца, обусловленное незначительным его содержанием в почвообразующих породах: морене, покровных и лёссовидных суглинках. Валовое содержание свинца в дерново-подзолистых, серых лесных, каштановых почвах и черноземах колеблется от 9 до 25 мг/кг. Исключение составляют оглеенные варианты почв. Валовое содержание свинца в почвах, сформированных на аллювиальных наносах, или почвах легкого механического состава, несколько ниже, чем в почвах среднего и тяжелого механического со-

става. Более высокое фоновое содержание свинца – 28-38 мг/кг – свойственно красноземам Западной Грузии, что связано с большим содержанием в почвообразующих породах свободных гидроокислов железа – активных сорбентов тяжелых металлов. Накопление свинца 27-42 мг/кг в профиле бурых горно-лесных почв Дальнего Востока и Карпат связано с интенсивным биологическим круговоротом (Обухов А.И., Лобанова Е.А., 1987).

Концентрации свинца в почвах увеличиваются за счет его поступления из атмосферы, с орошаемой водой, при дренаже горнорудных разработок, в результате использования в сельском хозяйстве свинецсодержащих химикатов (Минеев В.Г., Алексеев А.А., Тришина Т.А., 1982).

Почвообразовательный процесс вносит существенные коррективы в распределение свинца по профилю почвы. Перераспределение этого элемента в профиле почв происходит под воздействием различных химических процессов: осаждения-растворения, адсорбции глинистыми минералами и полуторными окислами, взаимодействия с органическим веществом. Хотя формы нахождения свинца в разных типах почв могут существенно различаться, все же можно заключить, что он ассоциируется главным образом с глинистыми минералами, оксидами железа и алюминия, органическим веществом. В некоторых почвах свинец может концентрироваться в частицах карбоната кальция или в фосфатных конкрециях (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Свинец легко сорбируется глинистыми минералами, сорбция может быть обменной и специфической. Энергия поглощения этого элемента выше, чем других физиологически важных микроэлементов и кальция, благодаря чему он защищен от выщелачивания и остается в почве в поглощенной, но относительно доступной растениям форме. Обогащение свинцом некоторых горизонтов почв связано с накоплением глинистых минералов (Обухов А.И., Лобанова Е.А., 1987).

А.В. Сердюковой (1983) определена емкость поглощения монтмориллонита и вермикулита для свинца. По ее данным, практически весь поглощенный свинец почвы является обменным. Она полагает, что свинец входит в межпакетные пространства, т. к. поглощение элемента минералами вызывает уменьшение межплоскостных расстояний. Автор указывает, что монтмориллонит и вермикулит могут фиксировать не только катион Pb^{2+} , но и комплексы типа $(PbOH)^+$.

Свинец может соосаждаться с некоторыми труднорастворимыми соединениями: карбонатами, гидроксидами металлов. Кроме того, он может быть представлен индивидуальными труднорастворимыми соединениями, например гидроксилпироморфитом, а в присутствии хлорид-иона – хлорпироморфитом. Лучшими аккумуляторами этого элемента являются гематит и оксиды марганца. Основным механизмом сорбции свинца гематитом является адсорбция на поверхности минерала. В зависимости от pH могут сорбироваться свободные катионы свинца и его гидроксокомплексы. Сорбция свинца оксидами марганца в 40 раз превышает его сорбцию оксидами железа, при этом свинца сорбируется больше, чем необходимо для создания монослоя в межслоевых промежутках. Однако в распространенных почвах оксиды марганца редко встречаются в значительных коли-

чествах, поэтому сорбция свинца этими минералами оказывает не столь существенное влияние на его перераспределение в почвенном профиле.

Фиксация и уровень сорбции свинца глинистыми и вторичными минералами также зависят от pH. Например, при увеличении pH с 4,7 до 5,9 сорбция свинца гетитом возрастала от 8 до 63 %. Свинец удерживается иллитом, монтмориллонитом, каолинитом, вермикулитом и гидробиотитом более прочно, чем другие металлы. По прочности связи с глинистыми минералами металлы располагаются в следующий убывающий ряд: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Rb} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. Если кобальт и кальций приблизительно равноконкурентны за обменные места, то свинец поглощается в 2-3 раза более интенсивно, чем кальций (Bittell J.E., Miller R.J., 1974).

Органическое вещество является важным компонентом, ответственным за перераспределение свинца в почве. Механизмы их соединения могут быть различными: труднорастворимые соединения типа солей с гумусовыми кислотами, адсорбция на поверхности молекул гумусовых кислот за счет электростатических сил или с образованием химических связей (хемосорбция), образование комплексных соединений с органическим веществом. Как и другие поливалентные элементы, свинец обладает значительной способностью к образованию внутрикомплексных соединений (хелатов). Хелатирующими агентами могут быть неспецифические и специфические гумусовые вещества. В результате хелатизации строится сложная решетчатая структура (полимер), отдельные части которой способны сцепляться катионами тяжелых металлов. Хелатные соединения свинца с органическим веществом обладают значительными константами устойчивости, которые можно оценить, исходя из прочности связи металла с ЭДТА.

Свинец образует стабильные комплексы с гуминовыми кислотами (ГК) и фульвокислотами (ФК). Количество элемента, комплексируемое единицей ФК, относительно высокое по сравнению с другими металлами. Комплексы Pb-ГК более устойчивы, чем комплексы ГК с цинком и кадмием. Адсорбция свинца гумусом, способность к комплексообразованию и устойчивость образующихся соединений увеличиваются с повышением pH. В кислой среде свинец, как кадмий и цинк более подвижен (Минеев В.Г., Алексеев А.А., Тришина Т.А., 1982).

Растворимость свинца может быть сильно понижена известкованием. При высоких значениях pH он будет осаждаться в почве в виде гидроксида, фосфата, карбоната; эти же условия способствуют образованию свинецорганических комплексов (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Уровень концентрации свинца в почвенных растворах некарбонатных почв регулируется растворимостью таких соединений, как $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, а в карбонатных почвах – еще и PbCO_3 . При взаимодействии свинца с почвами устойчивые соединения в твердой фазе образуются не сразу и не обязательно путем прямой реакции. Осаждение, например, труднорастворимых соединений происходит ступенчато: от менее к более стабильным соединениям. На растворимость соединений свинца в почвах влияют также процессы гидролиза и комплексообразования с хлоридами. При концентрации хлоридов порядка 350-6000 мг/кг свинец, как и цинк, находится в растворе преимущественно

но в виде гидроксокомплексов; ртуть и кадмий в этих условиях комплексируются главным образом с хлоридами.

Для рисовых затопляемых почв не только рН, но и окислительно-восстановительный потенциал влияет на мобилизацию и иммобилизацию свинца в почвах и его доступность для растений.

Подвижность соединений свинца в почвах аридных и полуаридных зон незначительна даже в присутствии избыточных количеств металла. Карбонатные почвы, почвы с высоким рН, а также карбонатные горизонты – эффективные поглотители («фиксаторы») свинца (Минеев В.Г., Алексеев А.А., Тришина Т.А., 1982).

На присутствие свинца в золе растений первым в 1861 г. указал Е.Ф. Горуп-Безанес. Количественные данные по содержанию этого элемента в растениях, принадлежащих к различным ботаническим семействам, в 1864 г. привел Г. Форхгаммер.

Природное содержание свинца в растениях колеблется в пределах 0,1-10,0 мг/кг сухой массы. Зерновые могут содержать этого элемента в количестве 0,01-7,49 мг/кг, фрукты – 0,03-0,38, овощи – 0,01-1,26 мг/кг. В растениях, выращенных на почвах с избытком свинца, его содержание в 2-5, а иногда и в 10 раз превышает фоновое. ПДК свинца в продуктах питания в большинстве стран равны 0,3-0,5 мг/кг, в США, Англии и Франции – 1,5-2,0 мг/кг (Минеев В.Г., Алексеев А.А., Тришина Т.А., 1982).

Содержание свинца в растениях зависит от множества факторов: систематического положения растений, условий среды обитания, фенологической фазы, возраста. Свинец содержится в любом растительном организме, но различные органы и ткани растений существенно различаются уровнями содержания свинца. Концентрация этого элемента в растениях носит акропетальный характер (Ильин В.Б., Степанова М.Д., 1981). Она убывает в рядах: корни>листья>стебли>плоды (семена) для травянистых растений; корни>кора>листья>древесина>плоды (семена) для древесных растений. Наименьшее содержание свинца отмечается в репродуктивных органах растений (плоды, семена), что связано с деятельностью защитных механизмов, препятствующих поступлению тяжелых металлов в эти органы. В.Б. Ильин (1981) отмечает особую стабильность элементного химического состава репродуктивных органов и связывает это с накоплением в них генетической информации. Систематические группы растений существенно различаются по уровням содержания свинца. Особенно это заметно для крупных групп растений – отделов, порядков. Низшие растения, за исключением грибов, в целом характеризуются более высоким фоновым содержанием свинца. Лишайники и мхи не имеют сосудистых тканей и корней и поглощают его из атмосферного воздуха и осадков непосредственно в таллом. Поглощение свинца лишайниками происходит пассивно на поверхности или внутри клеток грибного симбионта, водорослевый симбионт лишайника металлы не концентрирует. Поглощение этого элемента мхами происходит за счет ионного обмена из растворов. Высшие растения являются относительно слабыми концентраторами свинца. Растения отделов Calamitophyta и Pterophyta характеризуются наиболее низкой концентрацией этого элемента, а растения отдела Gymnospermae, главным образом семейства Pinaceae, содержат в два

раза больше свинца, чем растения суши. Среди покрытосеменных низкое содержание свинца свойственно растениям семейств лютиковых, камнеломковых, бобовых, зонтичных, ивовых, крестоцветных, лебедовых, относительно высокое – растениям семейств розоцветных, буковых, березовых, брусничных и сложноцветных (Козаренко А.Е., 1987).

Основная часть свинца поступает в растительные организмы в результате пассивного поглощения корнями. Масштабы поглощения зависят от концентрации элемента, рН, содержания органического вещества в почвах, фенологической фазы и возраста растений. Скорость поглощения понижается при известковании и низких температурах.

Свинец, поглощенный корнями, откладывается в клеточной стенке в виде кристаллов нерастворимых фосфатных комплексов. Из корневой системы в листья и стебли поступает незначительное количество этого элемента, и только около 3 % свинца, содержащегося в корнях, перемещается в стебель. Покровные ткани растений, как и корни, содержат большое количество свинца. Вероятно, часть свинца поступает по проводящим пучкам флоэмы в кору и отлагается в ней. Радиальное перемещение свинца в тканях корня происходит по апопласту коры. И.В. Серегин и В.Б. Иванов (1998), на основе анализа своих экспериментов, высказали предположение, что в корне даже при высоких концентрациях свинца в растворе происходит преимущественно его радиальный транспорт по коре, и лишь при попадании в проводящую систему может осуществляться его вертикальный транспорт.

Определенное количество свинца (0,5-1,5 %) поступает в растения через листья из атмосферы. Свинец, попадающий на листовую пластинку, задерживается кутикулой, и внутрь проникает не более 1 %. Количество свинца, накапливающегося на листовой пластинке, зависит от ее изрезанности, опушенности, наличия смолистых веществ и воска.

Исследования по выявлению физиологической роли и влиянию свинца на продуктивность растений были проведены практически одновременно с обнаружением этого элемента в составе золы. W. Holl и R. Hampp (1975) приводят результаты нескольких исследований начала века, в которых показано, что применение нитрата свинца в дозах 1,1-1,7 кг/га приводило к росту урожаев ячменя, кукурузы и гречихи на 90 %, а внесение 1,6 кг $Pb(NO_3)_2$ на 1 га – к росту урожаев сахарной свеклы. Наш соотечественник А.З. Ламбин (1937) констатировал положительное влияние этого элемента на рост, развитие и продуктивность кукурузы и яровой пшеницы. В его опыте свинец в концентрации 6,2 мг/л увеличивал урожай кукурузы до 188,3 % по сравнению с урожаем по НК. По данным С.Е. Сапато и Р.Н. Шкваруха (1968), внесение под яблоню 1,8 г уксуснокислого свинца путем смешивания с почвой при посадке сада способствовало возрастанию надземной массы и увеличению урожаев и плодов. По данным Ф.Я. Сапрыкина (1984), свинец ускоряет прорастание семян и синтез углеводов в растениях. В.Г. Минеев, А.А. Алексеев и Т.А. Тришина (1982) ссылаются на результаты исследований П.А. Власюка и его коллег, где внесение в почву свинца из расчета 3 кг/га повышало урожай моркови, капусты, лука и огурцов на 17,2-45,2 % с одновременным увеличением сахаристости моркови, лука и огурцов. В вышеупомянутых опытах С.Е. Сапато и

Р.Н. Шкваруха (1968), свинец не только положительно влиял на количество и качество урожая плодов яблони, но и стимулировал поглощение растениями яблони калия, железа, бария, меди, бора, никеля и хрома.

Касаясь биохимической роли свинца, А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989) пишут: «Хотя нет данных, свидетельствующих о том, что свинец жизненно необходим для роста каких-либо видов растений, имеется много сообщений о стимулирующем действии на рост последних некоторых солей свинца при низких концентрациях. Более того, описаны эффекты торможения метаболизма растений, возникающие из-за низких уровней содержания свинца».

Несмотря на наличие стимулирующего эффекта от следовых количеств свинца, всеобщее внимание он привлек к себе как токсический элемент. Под его воздействием ослабляется рост растений и их фотосинтетическая активность: снижается интенсивность фотосинтеза и ослабляется биосинтез пластидных пигментов. На свету действие свинца ограничивает фотосинтетический транспорт электронов, особенно в ФС II. В темновой фазе фотосинтеза свинец ослаблял активность ферментов рибулозобифосфаткарбоксилазы и фосфоенолпируват-карбоксилазы.

А. Mishra и М.А. Choudhun (1999) указывают на снижение всхожести и энергии прорастания семян, уменьшение длины корней и высоты проростков, их масс, индекса жизнеспособности и устойчивости растений риса под воздействием свинца. Yang Young-Yell, Jung Li-Young, Song Won-Yong и др. (2000) провели идентификацию 229 сортов и культиваров риса с высокой устойчивостью и чувствительностью к свинцу и изучили механизмы устойчивости. Исследования проводили в связи с ингибированием роста растений в присутствии свинца в питательной среде. Трехдневные растения риса помещали на питательный раствор с 20 мкМ Pb на 12 дней, и наблюдали за ростом корней в длину, накоплением ими сухой биомассы. По относительной устойчивости к свинцу выделились сорта СН-55. КН-2 и Kunming; по чувствительности – Aixueru, С-9491 и Milyang 23. Биомасса корней у устойчивых сортов была больше в ~10 раз, чем у неустойчивых. У устойчивых сортов в присутствии свинца придаточные корни появлялись через 6 дней, у чувствительных отсутствовали даже через 15 дней. У устойчивых сортов в присутствии в питательном растворе Pb в корнях и корневых экссудатах повышалось содержание оксалатов, у неустойчивых – снижалось. Оксалаты экссудатов могли уменьшать биологическую доступность растениям свинца.

W. Jiang и D. Liu (2000) изучали действие различных концентраций Pb^{2+} (от 10^{-5} до 10^{-2} М) на рост корня, клеточные деления и ядрышки в клетках кончиков корней кукурузы. Pb^{2+} оказал ингибирующее действие на рост корня во всех концентрациях, наиболее сильное и быстрое – при высоких концентрациях. Морфология корня изменялась в зависимости от количества свинца в среде: наблюдали скручивание, коричневение и почернение, максимальные при концентрациях 10^{-3} и 10^{-2} М. Митотический индекс прогрессирующе понижался с увеличением концентрации Pb^{2+} ; это коррелировало со скоростью роста корня, предполагая ингибирование роста корня в растворах Pb^{2+} , как результат ингибирования деления клеток. Во всех вариантах после обработки Pb^{2+} наблюдали хромосомные aberrации, и их частота возрастала с повышением концентрации Pb^{2+} .

Кроме того, при действии Pb^{2+} наблюдали появление в ядрах мелких ядрышкоподобных частиц, окрашиваемых нитратом серебра; количество клеток с такими частицами и количество частиц в ядре возрастало с увеличением концентрации Pb^{2+} , вплоть до почти полного заполнения ядра, с последующей экстррузией этих частиц и ядрышек в цитоплазму, там наблюдали дезинтеграцию ядрышек. Ядрышки, оставшиеся в ядре, становились более мелкими и слабо окрашиваемыми. Заключено, что Pb^{2+} ингибирует рост корня при всех исследованных концентрациях, оказывая токсическое действие на ядерный материал и вызывая разнообразные хромосомные аберрации (нерасхождение конъюгированных хромосом, мосты, слипание хромосом). Выявлены определенные различия в действии Pb^{2+} на корни кукурузы по сравнению с известными эффектами Pb^{2+} на аналогичные показатели у *Allium cepa* и *Brassica juncea* (Шеуджен А.Х., 2005).

V.V. Ivanov, E.J. Bystrova, N.V. Obroucheva и др. (1998) изучали влияние растворов $Pb(NO_3)_2$ 10^{-5} - 10^{-2} М концентрации на прорастание семян и рост зародышевых корней у проростков ячменя. Прорастание семян не отличалось от контроля (вода), рост coleoptily у опытных проростков тормозился только при максимальной концентрации $Pb(NO_3)_2$ (10^{-2} М). Число зародышевых корней не изменялось, но их рост тормозился на 50 % при концентрации $Pb(NO_3)_2$ 10^{-3} М и полностью подавлялся при концентрации 10^{-2} М. Анализ ростовой реакции зародышевых корней на клеточном уровне был проведен у проростков, помещенных на раствор $Pb(NO_3)_2$ 10^{-3} М после достижения ими длины 20 мм. Наблюдения проводили в течение 3 сут. В течение всей экспозиции скорость роста зародышевых корней у опытных проростков была меньше контроля – на 50 %. Длина апикальной меристемы не изменялась, а конечная длина каждой клетки была меньше контроля на 23 %. Митотический индекс у опытных зародышевых корней снижался по сравнению с контролем в первые 2 сут., а затем восстанавливался до уровня контроля. Это восстановление объясняют синтезом белков, связывающих ионы свинца в клетках меристемы корня. Считают, что раствор $Pb(NO_3)_2$ подавляет как деление, так и удлинение клеток зародышевых корней ячменя. Авторы предлагают использовать ростовую реакцию корней проростков ячменя в качестве индикатора загрязнения почвы тяжелыми металлами.

В процессе филогенеза растения выработали целый ряд систем защиты в ответ на воздействие избыточных доз свинца. И.В. Серегин и В.Б. Иванов (2000) к таковым относят: 1) индукцию ферментов стресса, ответственных за нейтрализацию свободных радикалов и пероксидов (пероксидазы, каталазы и супероксиддисмутазы); 2) синтез осмолитов (пролина) и полиаминов (путресцина); 3) изменение химического состава клеточных оболочек (отложение каллозы и суберина); 4) изменение гормонального баланса (прежде всего этилена и АБК); 5) включение синтеза металл-связывающих белков и пептидов (металлотioneинов и фитохелатинов). Все эти изменения являются звеньями единой программы ответа клетки на стресс-факторы и направлены на поддержание гомеостаза.

В качестве нормального компонента органов и тканей свинец содержится как у беспозвоночных, так и у позвоночных животных. Содержание

этого элемента в органах и тканях млекопитающих (в печени, почках, легких, скелете и волосах от 2,3 до 35 мкг/г) на 4-5 порядков выше, чем в морской воде (0,00033 мкг/г) и воде рек (0,005 мкг/г), и коррелирует со средним содержанием этого элемента в почве (10 мкг/г), что может рассматриваться как указание на поступление этого элемента в организм преимущественно с продуктами питания.

Содержание свинца в организме условного человека принимается равным 120 мг, из них в скелете содержится 110 мг. Общее поступление свинца в организм человека достигает 0,4 мг/сут. (Войнар А.И., 1960). Большая часть этого элемента (44-100 %) поступает с пищей, но 0,01-0,024 мг/сут. может попадать в организм с питьевой водой и 0,01-0,1 мг/сут. из городского воздуха. По данным Л.Р. Ноздрюхиной (1977), в организм человека с пищей поступает 0,22 мг, с водой 0,1 мг и пылью 0,08 мг свинца в сутки. Курильщики дополнительно потребляют по 1 мкг свинца на сигарету, в результате чего концентрация этого элемента у них в крови несколько выше, чем у некурящих.

Содержание свинца в продуктах питания наземного происхождения невелико (0,01-1 мг/кг). По данным исследований Р.Д. Габовича (1970), отдельные группы продуктов содержат следующие средние количества свинца: фрукты – 0,1 мг/кг (от 0,01 до 0,6 мг/кг), овощи – 0,19 мг/кг (от 0,02 до 1,6 мг/кг), крупы – 0,21 мг/кг (от 0,03 до 3 мг/кг), хлебобулочные изделия – 0,16 мг/кг (от 0,03 до 0,82 мг/кг), мясо и рыба – 0,16 мг/кг (от 0,01 до 0,78 мг/кг), молоко – 0,027 мг/кг (от 0,01 до 0,1 мг/кг). Растения, выросшие на почвах, загрязненных свинцом, вблизи предприятий или автострад, богаче этим элементом; овощи, злаки содержат свинца как минимум 0,2 мг/кг, часто до 1 мг/кг и более. Значительное количество свинца обнаруживалось в чае – до 43 мг/кг.

Свинец тесно связан с обменом в костной ткани. Этот элемент остеотропен, концентрируется в местах обызвествления регенерирующей костной ткани, связан с обменом кальция и фосфора, а также с гликозаминогликанами кости и, возможно, с коллагеном. Все это свидетельствует об участии свинца в процессах оссификации (Скоблин А.П., Белоус А.М., 1968).

Свинец постоянно обнаруживается в составе вновь синтезированных коллагеновых волокон при регенерации соединительной ткани. Несколько позже, чем в коллагене, этот элемент появляется в составе минерального компонента регенерата. В дальнейшем интенсивная минерализация костно-хрящевого регенерата сопровождается повышением концентрации свинца в минеральном компоненте и коллагене (Скоблин А.П., Белоус А.М., 1968). Обмен свинца тесно связан с обменом органических компонентов кости, в частности, играет определенную роль в обмене белковых матриц.

Свинец в основном воздействует на кровяную, нервную, пищеварительную системы, почки; острые и подострые отравления обычно проявляются желудочно-кишечными расстройствами: анорексией, запорами, пароксизмальными коликами в животе («свинцовая колика»). При подострой интоксикации отмечаются признаки токсической анемии, поражения почек и печени, а при тяжелой интоксикации развивается энцефалопатия. У детей чаще наблюдается энцефалопатия. Энцефалопатический синдром характе-

ризуется рвотой, апатией, сонливостью, нарушением координации движений, гиперактивностью и другими неврологическими симптомами.

Механизм токсического действия свинца, как и других тяжелых металлов, заключается в блокировании функциональных SH-групп белков, которые ингибируют многие жизненно важные ферменты. Наиболее сильному воздействию свинца подвержена гидратаза дельта-аминолевулиновой кислоты, катализирующая процесс формирования протобилиногена и гемсинтетазы, связывающая железо в протопорфирин. Снижение активности этих ферментов – один из наиболее ранних признаков сатурнизма. В механизме токсического действия свинца большую роль играет также лактат свинца, образующийся в мышцах при взаимодействии свинца с молочной кислотой. Лактат свинца легко проникает в нервные и мышечные клетки, реагирует с фосфатами, а образовавшиеся плохо растворимые фосфаты свинца образуют на оболочке клеток барьер, препятствующий нормальному проникновению в них ионов кальция.

В связи с высокой токсичностью свинца для человека и животных повышение его содержания в окружающей среде представляет определенную опасность. Для крупного рогатого скота пороговой концентрацией этого элемента в кормах является 150 мг/кг. По данным А. Клоке (1974), концентрации свинца в корме, равные 150-470 мг/кг, токсичны для скота, а концентрации порядка 6000-7000 мг/кг приводят к его гибели.

4.4.39. Серебро

Серебро является более активным металлом, чем золото, и хотя его процентное содержание в земной коре примерно на полтора порядка выше, чем у золота, в самородном состоянии оно встречается гораздо реже. Неудивительно, что в древности серебро ценилось выше золота. Например, в Древнем Египте соотношение стоимости этих металлов выражалось как 2,5 : 1.

Д.Н. Трифонов, В.Д. Трифонов, 1980

Фамилия одного из самых запоминающихся персонажей Ильфа и Петрова, Никифора Ляписа, ассоциируется обычно со словом «ляписус». А ляпис – азотнокислое серебро – это самая известная соль элемента № 47. Первоначально, во времена алхимиков, эту соль называли lapis infernalis, что в переводе с латыни на русский значит «адский камень».

Б.И. Казаков, 1977

4.4.39.1. Химия и история открытия серебра

Серебро – химический элемент I группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 47 и атомной массой 107,868; металл белого цвета, пластичный, хорошо полируется. В природе встречается два стабильных изотопа серебра: ^{107}Ag и ^{109}Ag , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 51,84 и 48,16%. Известны 19 радиоактивных изотопов серебра с массовыми числами 102-106, 108, 110-117. Из них наиболее изучены: ^{102}Ag , ^{103}Ag , $^{104\text{m}}\text{Ag}$,

^{104}Ag , ^{105}Ag , $^{106\text{m}}\text{Ag}$, ^{106}Ag , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{108}Ag , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{110}Ag , ^{111}Ag , ^{112}Ag и ^{115}Ag , имеющие период полураспада соответственно 12,9 мин, 65,7 мин, 33,5 мин, 69,2 мин, 41,0 сут., 8,41 сут., 23,96 мин, 127 лет, 2,37 мин, 249,9 сут., 24,6 с, 7,45 сут., 3,12 ч и 20 мин.

Электронная структура атома серебра: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^1$; атомный радиус 144,4, ковалентный – 134, ионный: Ag^+ – 113, Ag^{2+} – 89 пм; электроотрицательность: по Полингу – 1,93, по Оллреду – 1,42; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,20, по Клементи 8,03, по Фрезе-Фишеру 11,35 (Журавлев В.Ф., 1990).

Серебро было известно в глубокой древности (IV тыс. до н. э.) в Египте, Персии, Китае. В частности, из него изготавливали сосуды для воды. В IV в. до н. э. войска Александра Македонского покорили Персию и Финикию и вторглись в Индию. Здесь на людей обрушилась эпидемия кишечных заболеваний, воины потребовали возвращения домой. Но вот что интересно. Заболевания совершенно не тронули командный состав армии, хотя военачальники делили с солдатами все трудности и тяготы похода. Только более чем через две тысячи лет ученые нашли причину. У простых воинов были оловянные бокалы, у командиров – серебряные. Оказалось, что серебро способно растворяться в воде с образованием коллоида, и этот раствор убивает болезнетворные бактерии. Как ни мала растворимость серебра в воде, этого количества было достаточно для дезинфекции. О серебре неоднократно упоминалось в Библии. В Древней Иудее оно широко использовалось при изготовлении украшений, кубков для вина, а также в качестве денежной единицы, – «тридцать сребренников» получил Иуда за свое предательство (Евангелие от Матфея, 27; 3-5). Серебряные рудники были известны с глубокой древности. Наиболее значительные месторождения серебра находились в Греции, Испании и Германии. С открытием Америки были обнаружены месторождения в Перу и Мексике. Серебро, как и золото, шло на изготовление монет, но стоимость серебра относительно золота все время понижалась. В 1874 г. стоимость 1 фунта золота приравнялась к стоимости 15,5 фунтов серебра, а после открытия месторождений серебра в Австралии это соотношение упало до 1 : 46. В Англии биметаллизм, т. е. использование двух металлов в качестве денежной основы, был установлен в 1816 г. Затем примеру Англии последовали и другие страны. Названиями «рубль» и «копейка» мы также обязаны серебру. В XIII в. появился на Киевской Руси рубль – слиток серебра массой примерно в 200 г. Полагают, что при изготовлении рублей вначале отливали длинный слиток серебра, а потом его рубили на части. Слово «копейка» появилось несколько позже, в 1534 г., когда в России стали чеканить монеты с изображением всадника, вооруженного копьем. О происхождении русского слова «серебро» ученые и донныне не пришли к единому мнению. Большинство из них считают, что это видоизмененное «сарпу», которое в языке древних ассирийцев означало как серп, так и полумесяц. В Ассирии серебро считалось «металлом Луны» и было таким же священным, как в Египте золото. Латинское же название «аргентум» скорее всего от скандинавского арганта, что означает «светлый, белый» (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Серебро проявляет химические свойства, характерные для элементов 16 подгруппы периодической системы Д.И. Менделеева. В соединениях

обычно одновалентно. Серебро находится в конце электрохимического ряда напряжений, его нормальный электродный потенциал $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$ равен +0,7978 В. При обычной температуре серебро взаимодействует с кислородом, азотом и водородом. При действии свободных галогенов и серы на поверхности серебра образуется защитная пленка малорастворимых галогенидов и сульфида Ag_2S . Под влиянием сероводорода H_2S , находящегося в атмосфере, на поверхности серебряных изделий образуется Ag_2S в виде тонкой пленки, чем объясняется потемнение этих изделий. Сульфид можно получить действием сероводорода на растворимые соли серебра или на водные суспензии его солей. Растворимость Ag_2S в воде при температуре 25°C $2,48 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Известны аналогичные соединения – селенид Ag_2Se и теллурид Ag_2Te . Из окислов серебра устойчивыми являются закись Ag_2O и окись AgO . Закись образуется на поверхности серебра в виде тонкой пленки в результате адсорбции кислорода, которая увеличивается с повышением температуры и давления. Ag_2O получают действием KOH на раствор AgNO_3 . Растворимость Ag_2O в воде – 0,0174 г/л. Суспензия Ag_2O обладает антисептическими свойствами. При температуре 200°C закись серебра разлагается. Водород, окись углерода, многие металлы восстанавливают Ag_2O до металлического серебра. Озон окисляет Ag_2O с образованием AgO . При 100°C AgO разлагается на элементы со взрывом. Серебро растворяется в азотной кислоте при комнатной температуре с образованием AgNO_3 . Горячая концентрированная серная кислота растворяет серебро с образованием сульфата Ag_2SO_4 (растворимость сульфата в воде 0,79 % по массе при 20°C). В царской водке серебро не растворяется из-за образования защитной пленки AgCl . В отсутствие окислителей при обычной температуре HCl , HBr , HI не взаимодействуют с серебром благодаря образованию на поверхности металла защитной пленки малорастворимых галогенидов. Большинство солей серебра, кроме AgNO_3 , AgF , AgClO_4 , обладают малой растворимостью. Серебро образует комплексные соединения, большей частью растворимые в воде. Многие из них имеют практическое значение в химической технологии и аналитической химии, например, комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ (Гинзбург С.И., 1976).

4.4.39.2. Биогеохимия серебра

Кларк серебра земной коры равен $5 \cdot 10^{-7}$ %, морской воды – $1 \cdot 10^{-9}$ %, животных – $5 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ %; талассофильность – $4,3 \cdot 10^{-3}$; технофильность – $1 \cdot 10^9$ (Виноградов А.П., 1957; Перельман А.И., 1989).

В природе серебро встречается как самородное, так и в виде соединений – сульфидов, селенатов, теллуридов или галогенидов в различных минералах. Серебро встречается также в метеоритах и содержится в морской воде. Серебро в виде самородков встречается в природе реже, чем самородная медь или золото, и часто это бывают сплавы с золотом (кюстелит), медью (медьсодержащее серебро), сурьмой (сурьмосодержащее серебро), ртутью и платиной. Образование самородного серебра связано с действием воды или водорода на сульфид серебра. Наиболее важными минералами серебра являются: акантит Ag_2S , аргентит Ag_2S , прустит Ag_3AsS_3 , пираргирит

Ag₃SbS₃, стефанит Ag₅SbS₄, полибазит 8(Ag,Cu)₂S·Sb₂S₃, кераргирит AgCl, бромаргирит AgBr, иодаргирит AgI, дискразит Ag₃Sb, штроейерит Cu₂S·Ag₂S, ялпайт 3Ag₂S·Cu₂S, науманит Ag₂Se, гессит Ag₂Te, петцит (Ag,Au)₂Te, миаргирит AgSbS₂, смитит AgAsS₂, аргиродит 4Ag₂S·GeS₂, канфильдит 4Ag₂S·SnS₂, эмболит Ag(Cl,Br), штернбергит Ag₂S·2Fe₂S₃. Всего известно 54 минерала серебра (Рипан Р., Четяну И., 1972).

Геохимические свойства серебра похожи на свойства меди, но его концентрация в породах примерно в 1000 раз ниже (табл. 100; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 100. Содержание серебра в магматических и осадочных горных породах, мкг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	50–60	Глины	70
Основные	100	Сланцы	70–100
Средние	50–70	Песчаники	50–250
Кислые	40–50	Известняки	100–150

Серебро легко высвобождается при выветривании и затем осаждается в щелочных восстановительных средах и в средах, богатых соединениями серы. Серебро может образовывать много ионных форм, в т. ч. простые катионы (Ag⁺, Ag²⁺, AgO⁺) и комплексные анионы (AgO⁻, Ag(S₂O₃)₂³⁻, Ag(SO₄)₂³⁻). Несмотря на наличие подвижных комплексов, серебро в почвах не мобилизуется, если pH выше 4. Гуминовые соединения способны абсорбировать и связывать его в комплексы, что приводит к обогащению поверхностного слоя почв этим элементом.

Содержание серебра в почвах мира колеблется от 0,03 до 44 мг/кг и в среднем составляет 0,4 мг/кг. Все высокие концентрации для этого элемента характерны для рудных районов (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). По данным А.П. Виноградова (1957), черноземы лесостепной и степной зоны бывшего СССР содержат серебра в среднем 0,1 мг/кг. Согласно данным В.П. Кирилюка (1974), обычный уровень содержания этого элемента в 70-х гг. XX в. для черноземов Молдавии составлял 0,3-0,4 мг/кг, но спустя 10 лет в результате хозяйственной деятельности человека во всех почвах наметилась тенденция к увеличению его количества (табл. 101; Кирилук В.П., 1980).

Таблица 101. Содержание серебра в черноземах, мг/кг

Подтип чернозема	Глинистые и тяжелосуглинистые		Суглинистые, легкоглинистые, супесчаные	
	диапазон	среднее	диапазон	среднее
Выщелоченные	0,3–5,2	0,57	0,3–1,4	0,55
Обыкновенные	0,3–1,0	0,48	0,4–1,6	0,52
Карбонатные	0,4–5,5	0,59	0,3–1,3	0,50

Как свидетельствуют представленные в таблице данные, несмотря на активное «вмешательство» человека в дела природы, генезис почв удается проследить. Так, карбонатные глинистые и тяжелосуглинистые черноземы содержат больше серебра (0,59 мг/кг), чем выщелоченные (0,57 мг/кг) и обыкновенные (0,48 мг/кг) этого же гранулометрического состава, а выщелоченные черноземы легкого гранулометрического состава содержат больше серебра (0,55 мг/кг), чем обыкновенные (0,52 мг/кг) и карбонатные (0,50 мг/кг). Как отмечает автор этого исследования, накопление в почвах серебра – одного из сильнейших антисептиков – свыше 5,5 мг/кг вредно отражается на почвенной микрофлоре.

Е.Е. Белякова (1962) на основе гидрохимических исследований в Центральном Казахстане отнесла серебро к элементам, «часто встречающимся в природных водах». Там оно имеется почти во всех водах полиметаллических месторождений, особенно сфалерит-галенитовой формации, а также в водах редкометальных месторождений кварц-шеелитовой формации. Серебро вместе со свинцом обнаружено в водах за пределами рудных месторождений, в частности, в водах эффузивно-осадочного комплекса верхнепалеозойского возраста. Содержание серебра в водах рудных месторождений Прибалхашья колеблется от $6 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ мг/л, очень редко доходя до $1 \cdot 10^{-2}$ мг/л (на участке полиметаллических месторождений).

Растворимость сернистого серебра (Ag_2S) 7,9 г/л, карбоната серебра (Ag_2CO_3) 0,032 г/л, хлористого серебра 0,0015 г/л, рН выпадения серебра из воды 7,5. Следовательно, сульфат серебра может сравнительно далеко мигрировать в условиях как кислых, так и слабощелочных вод, однако появление карбоната и хлорида свинца резко снижает его миграционную способность. В присутствии FeSO_4 серебро выпадает из растворов. В водах колчеданных месторождений при низких рН содержание серебра достигает 200-260 мг/м³, обычно же оно составляет первые единицы миллиграммов на 1 м³, или 0,001 мг/л и больше. В кислых и нейтральных водах одного кварц-золоторудного месторождения в районе с влажным климатом (Южный Урал) содержание серебра достигло 20 мг/л (Овчинников А.М., 1970).

В 1881 г. F.J. Malaguti и J. Durochet первыми обнаружили серебро в золе растений. Его содержание составляет в среднем в водных растениях 0,025 мг/100 г сухого вещества, в наземных – 0,006 мг/100 г (Раецкая Ю.И., 1976). Количество серебра, поглощенного различными растениями, связано с содержанием этого элемента в почвах. Поэтому в растениях, произрастающих в районах развития серебряной минерализации, серебро может концентрироваться до токсического уровня. Так, A. Wallace, G.V. Alexander и F.M. Chaudhry (1977) показали, что при содержании серебра около 5 мг/кг в надземных частях и свыше 1500 мг/кг сухой массы в корнях у кустовой фасоли наблюдается сильное снижение урожайности, однако растения вырастают без проявлений симптомов токсикоза. Серебро может замещать K^+ в мембранах и таким образом тормозить поглощение корнями других катионов. Соединения серебра способны переводить в осадок протеины бактерий, а также образовывать нерастворимые комплексы с рибонуклеиновыми кислотами. Ионы серебра имеют большое сродство к SH -группам органических соединений (Weinberg E.D., 1977).

Серебро широко распространено как среди низших, так и среди высших животных организмов. Его содержание составляет в среднем в морских животных – 0,3-1,1 мг, в наземных – следовые количества (10^{-2} - 10^{-4} мг). У животных этот элемент накапливается в некоторых эндокринных железах, пигментной оболочке глаза, в эритроцитах; выводится главным образом с фекалиями. Серебро в организме образует комплексы с белками (глобулинами крови, гемоглобином). Блокируя сульфгидрильные группы, участвующие в формировании активного центра ферментов, серебро вызывает ингибирование последних, в частности инактивирует аденозинтрифосфатазную активность миозина. Биологическая роль этого элемента изучена недостаточно. При парентеральном введении серебро фиксируется в зонах воспаления; в крови связывается преимущественно глобулинами сыворотки (Раецкая Ю.И., 1976).

Баланс серебра для условного человека: поступление с пищей и жидкостями 70 мкг/сут.; выделение с мочой 9, с фекалиями 60, с потом 0,4 и волосами 0,6 мкг/сут. (Москалев Ю.И.). Содержание серебра в мышечной ткани составляет $(0,009-0,28) \cdot 10^{-4}$ %, костной ткани – $(0,01-0,44) \cdot 10^{-4}$ %, крови – 0,003 мг/л; ежедневный прием с пищей 0,0014-0,08 мг; токсическая доза – 60 мг; летальная доза – 1,3-6,2 г (Эмсли Дж., 1993).

4.4.40. Скандий

Скандий – серебристый металл, почти так же легок, как алюминий, а плавится при температуре, немногим меньше, чем сталь. Этого металла на земле в 60 раз больше, чем серебра, но стоит он намного дороже золота. До последних лет техника не знала этого металла, он был одним из немногих «безработных» элементов периодической системы. Ныне с его помощью решена одна из важных проблем вычислительной техники.

В.В. Станцо, 1977

По своим физическим свойствам металлический скандий проявляет сходство с иттрием и редкоземельными элементами, такими как лютеций... С точки зрения растворимости и отношения к различным химическим реагентам соединения скандия напоминают соединения щелочноземельных металлов.

Р. Рипан, И. Четяну, 1972

4.4.40.1. Химия и история открытия скандия

Скандий – химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 21 и атомной массой 44,9559; легкий металл с характерным желтым отливом, который проявляется при контакте металла с воздухом. Природный скандий состоит из единственного стабильного изотопа – ^{45}Sc . Из 10 искусственных радиоактивных изотопов (массовые числа 40-50) наиболее изученными являются ^{43}Sc , $^{44\text{m}}\text{Sc}$, ^{44}Sc , ^{46}Sc , ^{47}Sc , ^{48}Sc и ^{49}Sc , имеющие период полураспада 3,891 ч, 58,6 ч, 3,927 ч, 83,83 сут., 3,351 сут., 43,7 ч и 57,4 мин. Практическое значение имеет только изотоп ^{46}Sc .

Электронная структура атома скандия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$; атомный радиус 160,6, ковалентный – 144, ионный: Sc^{3+} – 83 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,36, по Оллреду 1,20; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,00, по Клементи 4,63, по Фрезе-Фишеру 6,06 (Калистратова В.С., 1990; Эмсли Дж., 1993).

В 1871 г. Д.И. Менделеев предсказал и описал физико-химические свойства элемента № 21, названного им «экабором». В статье, опубликованной в журнале Русского химического общества, он писал: «Экабор в отдельности должен представлять металл... Этот металл будет не летуч, потому что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме I) не летучи; следовательно, он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду, во всяком случае, он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором возвышении температуры разложит, подобно тому, как это производят и многие, в этом краю помещенные металлы, образуя основной окисел. Он будет, конечно, растворяться в кислотах...»

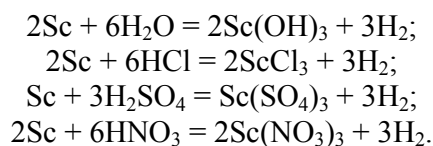
Открытие экабора произошло еще при жизни Д.И. Менделеева. В 1879 г. шведский химик Ларс Фредерик Нильсон выделил этот элемент из минералов гадолинита и эксенита, найденных в Скандинавии (лат. Scandia), отсюда и название элемента. Физико-химические свойства, установленные Л.Ф. Нильсоном были очень близки к свойствам экабора, предсказанным Д.И. Менделеевым:

Экабор	Скандий
Атомный вес 44.	Атомный вес 44,1.
Молекула окиси состоит из двух атомов экабора и трех атомов кислорода.	Молекула окиси состоит из двух атомов скандия и трех атомов кислорода.
Удельный вес окиси 3,5.	Удельный вес окиси 3,86.
Окись не растворима в щелочах.	Окись не растворима в щелочах.
Соли бесцветны.	Соли бесцветны.
Углекислый экабор нерастворим в воде.	Углекислый скандий нерастворим в воде.
Кристаллы двойной сернокислой соли экабора и калия по форме не похожи на квасцы.	Кристаллы двойной сернокислой соли скандия и калия по форме не похожи на квасцы.
Едва ли может быть открыт спектральным анализом.	Не был открыт спектральным анализом.

«Утвердителями», «укрепителями» периодической системы элементов называл Д.И. Менделеев ученых, которые своими открытиями подтвердили прогнозы, сделанные им на основе периодического закона. Заслужившим этот «титул» после французского химика П.Э. Лекока де Буабодрана, открывшего в цинковой обманке экаалюминий – галлий, стал Л.Ф. Нильсон, показавший, что экабор и скандий представляют собой один и тот же химический элемент (Станцо В.В., 1977).

По химическому поведению скандий сходен с другими переходными элементами в степени окисления +3 (например, Ti^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}), элементами подгруппы алюминия, бериллия, а также элементами иттриевой подгруппы, вместе с которыми его иногда относят к редкоземельным элементам. На воздухе покрывается защитной окисной пленкой толщиной до 600 Å, заметное окисление начинается при температуре 250°C. При взаи-

модействии с водородом (450°C) образуется гидрид ScH₂, с азотом (600-800°C) – нитрид ScN, с галогенами (400-600°C) – соединения типа ScCl₃. Скандий реагирует также с бором и кремнием при температуре выше 1000°C. Металл легко растворяется в соляной, азотной и серной кислотах (с понижением концентрации кислоты скорость растворения скандия резко падает и с 0,001 н. растворами он не реагирует).



Соли соляной, серной, азотной, роданистоводородной и уксусной кислот хорошо растворяются в воде, а соли фосфорной, щавелевой и плавиковой кислот мало растворимы; некоторой летучестью обладают ацетилацетонат и его фторпроизводные. На скандий практически не действуют разбавленные растворы NaOH (10 %) и смесь концентрированных HNO₃ и HF (1 : 1). В воде соединения скандия заметно гидролизуются с образованием основных солей. Ионы Sc³⁺ склонны к полимеризации, образованию комплексных ионов различного типа, состав которых зависит от природы аниона и pH среды, например Sc(CO₃)₂⁻, Sc(SO₄)₃³⁻. Основные соли скандия в растворе легко переходят в аморфную гидроокись (Комиссарова Л.Н., 1976).

4.4.40.2. Биогеохимия скандия

В природе скандий встречается в виде соединений в полиметаллических рудах редких земель, которые очень рассеяны. Кларк скандия земной коры равен 2,2·10⁻³ %, почвы – 7·10⁻⁴; морской воды – 4·10⁻⁵ %; талассофильность – 4·10⁻⁶ Комиссарова Л.Н., 1976; Перельман А.И., 1989). Важнейшие минералы скандия – тортвейтит, винчит, хлопинит и стерретит.

Данные о распространенности скандия в литосфере, приведенные в таблице 102, показывают, что этим элементом обогащены основные породы, а также глинистые осадки, тогда как в песчаниках и известняках его содержание низкое (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 102. Содержание скандия в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	5–15	Глины	12–15
Основные	20–35	Сланцы	10–15
Средние	3–10	Песчаники	1
Кислые	3–14	Известняки	0,5–1,5

Скандий присутствует в горных породах в виде Sc³⁺, который может замещать Al³⁺, Fe³⁺, Y³⁺, а также Ti⁴⁺. Поэтому этот элемент ассоциируется главным образом с железомagneзиальными минералами и биотитом. Однако в растворах простой ион Sc³⁺, по мнению А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса

(1989), не существует. В водных средах, очевидно, присутствуют комплексы типа $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$. Скандий обнаруживает также способность к комплексообразованию с PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , F^- и аминами.

Содержание скандия в поверхностном слое почв обычно колеблется от 0,5 до 50 мг/кг. Среднее содержание этого элемента в неокультуренных почвах составляет 7,1 мг/кг, а в окультуренных – 5,1 мг/кг. Основные типы почв США содержат скандия в среднем 11,0 мг/кг, Германии – 4,3, Англии – 12,7, Канады – 10,5, Польши – 1,5-5,8, Болгарии – 12,0-12,9 мг/кг (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Содержание скандия в почве определяется главным образом материнской породой. Его наименьшие концентрации установлены в песчаных и легких органических почвах, в то время как для почв, развитых на гранитах и вулканических породах, получены более высокие значения. В результате сжигания угля и нефти происходит постепенное накопление скандия в поверхностном слое почв. Правда, технофильность этого элемента пока низкая.

Скандий – постоянный компонент всех тканей и органов растений, животных и человека. По данным J.J. Connog и H.T. Shacklette (1975), среднее содержание этого элемента в золе древесных растений составляет около 5 мг/кг. В надземных вегетативных органах луговых трав скандия содержится 0,07 мг/кг, овощах – 0,005, плодах лесных культур – 0,002-0,1, льне – 0,014-0,026, салате-латуке – 0,007-0,012, грибах – 0,002-0,3, мхах и лишайниках – 0,3-0,7 мг/кг сухой массы (Bowen H.J., 1979).

Скандий неравномерно распределяется по органам растения: больше этого элемента содержится в корнях, меньше – в стеблях и листьях, еще меньше – в плодах. Скандий поступает в растения в виде катиона и в хелатной форме. Потребление его растениями носит пассивный характер. Биологическая роль скандия для жизнедеятельности растений не изучена, но нельзя исключить стимулирующее воздействие низких концентраций этого элемента в питательном растворе на рост и развитие растительного организма.

При различных путях поступления в организмы животных скандий откладывается преимущественно в печени, почках, селезенке, кости, а также в незначительных количествах в легких. По аналогии с иттрием для всех соединений скандия коэффициент резорбции принят равным $1 \cdot 10^{-4}$. При внутривенном введении этого элемента в организм животных в печени обнаруживается 15 %, почках до 2, в скелете до 20 % введенного количества; при пероральном введении – в печени $1,5 \cdot 10^{-3}$ %, почках $2 \cdot 10^{-4}$, скелете $2 \cdot 10^{-3}$ %; при ингаляционном поступлении – в печени 4 %, почках 0,5, скелете 5 % введенного количества (Калистратова В.С., 1990). По данным Дж. Эмсли (1993), костная ткань человека скандия содержит $1 \cdot 10^{-7}$ %, кровь – 0,008 мг/л, а ежедневный прием этого элемента с пищей составляет 0,00005 мг.

4.4.41. Стронций

Еще задолго до открытия стронция его нерасшифрованные соединения применяли в пиротехнике для получения красных огней. И до середины 40-х гг. нашего века стронций был прежде всего металлом фейерверков, потех и салютов. Атомный век заставил взглянуть на него по-иному. Во-первых, как на серьезную угрозу всему живому на Земле; во-вторых, как на материал, могущий быть очень полезным при решении серьезных проблем медицины и техники.

З.А. Старикова, 1977

В начале XIX в. казаки, жившие в Забайкалье, решили переселиться на берега Урова (притоки Аргуни) – их привлекли здесь хорошие пахотные земли и неплохой климат. Но вот беда: спустя всего несколько лет многие переселенцы заболели неведомой болезнью, которая скручивала людей, пронизывала болью все тело. Не раз приезжали сюда врачи, но никто из них не смог выяснить причину массового заболевания. Лишь в наше время ... сумели установить, что виновником этого тяжелого недуга был стронций, которым оказались богаты воды тех мест. Что же представляет собой этот коварный химический элемент, столь недружелюбно встретивший забайкальских казаков?

С.И. Венецкий, 1980

4.4.41.1. Химия и история открытия стронция

Стронций – химический элемент II группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 38 и атомной массой 87,62; серебристо-белый металл. Природный стронций состоит из смеси четырех стабильных изотопов: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr и ^{88}Sr , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 0,56, 9,86, 7,00 и 83,58 %. Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами от 80 до 97, образующиеся при делении урана. Из них наиболее изученными являются изотопы: ^{82}Sr , ^{85}Sr , ^{89}Sr и ^{90}Sr с периодом полураспада соответственно 25,6 сут., 64,8 сут., 50,52 сут. и 29 лет.

Электронная структура атома стронция: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$; атомный радиус – 215,1 (L-форма), ионный (Sr^{2+}) – 127, ковалентный – 192 пм; электроотрицательность: по Оллреду 0,99, по Полингу 0,95; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 6,08, по Фрезе-Фишеру 8,09 (Эмсли Дж., 1993).

В 1764 г. в свинцовом руднике близ шотландской деревни Стронциан был найден минерал, который называли стронцианитом. Долгое время его считали разновидностью флюорита (CaF_2) или витерита (BaCO_3). В 1790 г. шотландский врач А. Крауфорд тщательно исследовал этот минерал и пришел к выводу, что соль, полученная действием соляной кислоты на стронцианит, отличалась от хлорида бария. Она лучше растворяется в воде и имеет другую форму кристаллов. А. Крауфорд заключил, что стронцианит содержит неизвестную ранее землю. В конце 1791 г. исследованием стронцианита занялся

шотландский химик Т. Хоп. Он установил четкую разницу между витеритом и стронцианитом. Также Т. Хоп отметил, что стронциевая земля соединяется с водой активнее, чем негашеная известь; в отличие от оксида бария, она гораздо лучше растворяется в воде, а все соединения стронция окрашивают пламя в красный цвет. Т. Хоп доказал, что новая земля не может быть смесью кальциевой и бариевой земель. А. Лавуазье высказывал мысль о металлической природе «стронциановой земли».

В те же годы на следы «стронциановой земли» натолкнулся и известный русский химик – академик Т.Е. Ловиц. Его издавна интересовал минерал, известный под названием тяжелого шпата. В этом минерале (его состав $BaSO_4$) Карл Шееле открыл в 1774 г. окись нового элемента бария. Не знаем, отчего Т.Е. Ловиц был равнодушен именно к тяжелому шпату; известно только, что ученый, открывший адсорбционные свойства угля и сделавший еще много в области общей и органической химии, коллекционировал образцы этого минерала. Вскоре он начал систематически исследовать тяжелый шпат и в 1792 г. пришел к выводу, что в этом минерале содержится неизвестная примесь. Он сумел извлечь из своей коллекции довольно много – больше 100 г новой «земли» и продолжал исследовать ее свойства. Результаты исследования были опубликованы в 1795 г. Т. Е. Ловиц писал тогда: «Я был приятно поражен, когда прочел... прекрасную статью г-на профессора Клапрота о стронциановой земле, о которой до этого имелось очень неясное представление... Все указанные им свойства солекислых и селитрокислых средних солей во всех пунктах совершеннейшим образом совпадают со свойствами моих таких же солей... Мне оставалось только проверить... замечательное свойство стронциановой земли – окрашивать спиртовое пламя в карминово-красный цвет, и, действительно, моя соль... обладала в полной мере этим свойством». Так почти одновременно несколько исследователей в разных странах вплотную подошли к открытию стронция. Но в элементарном виде его выделили лишь в 1808 г. Это удалось выдающемуся ученому своего времени Хэмфри Дэви. Первый в мире металлический стронций был получен при электролизе его увлажненной гидроокиси. Выделявшийся на катоде стронций мгновенно соединялся с ртутью, образуя амальгаму. Разложив амальгаму нагреванием, Х. Дэви выделил чистый металл. Метод получения металлического стронция, предложенный Х. Дэви, не мог дать достаточного количества чистого продукта. Лишь в 1924 г. П. Даннер (США) получил чистый стронций путем восстановления его оксида металлическим алюминием или магнием (Старикова З.А., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Стронций – щелочноземельный металл, по химическим свойствам сходен с барием и кальцием. Металлический стронций быстро окисляется на воздухе, образуя желтоватую поверхностную пленку, содержащую окись SrO , перекись SrO_2 и нитрид SrN_2 . С кислородом при обычных условиях образует окись SrO , которая на воздухе легко переходит в карбонат $SrCO_3$; с водой энергично взаимодействует, образуя гидроокись $Sr(OH)_2$ – основание более сильное, чем $Ca(OH)_2$. На воздухе при нагревании легко воспламеняется, а порошкообразный стронций – самовозгорается, поэтому хранят стронций в герметически закрытых сосудах под слоем керосина. Бурно разлагает воду с выделением водорода и образованием гидроокиси. При по-

вышенных температурах взаимодействует с водородом ($t > 200^\circ\text{C}$), азотом ($t > 400^\circ\text{C}$), фосфором, серой и галогенами. При нагревании образует интерметаллические соединения с металлами, например, SrPb_3 , SrAg_4 , SrHg_8 , SrHg_{12} . Из солей стронция хорошо растворимы в воде галогениды (кроме фторида), нитрат, ацетат, хлорат; трудно растворимы карбонат, сульфат, оксалат и фосфат. Многие соли стронция образуют кристаллогидраты, содержащие от 1 до 6 молекул кристаллизационной воды. Сульфид SrS постепенно гидролизуется водой; нитрид Sr_3N_2 легко разлагается водой с выделением NH_3 и $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Стронций хорошо растворяется в жидком аммиаке, давая растворы темно-синего цвета (Ерлыкина М.Е., 1976).

4.4.41.2. Биогеохимия стронция

Кларк стронция земной коры равен $4 \cdot 10^{-2} \%$, почвы $-3 \cdot 10^{-2}$, морской воды $-1 \cdot 10^{-3}$, растений $-1 \cdot 10^{-4}$, животных $-1 \cdot 10^{-3} \%$ (Виноградов А.П., 1957).

В геохимических процессах стронций аналог кальция, ионные радиусы их близки. Известно около 30 минералов стронция; главные из них целестин SrSO_4 и стронцианит SrCO_3 . Стронций концентрируется преимущественно в магматических породах среднего состава и в карбонатных осадках (табл. 103; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 103. **Содержание стронция в магматических и осадочных породах, мг/кг**

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	2-20	Глины	300-450
Основные	140-460	Сланцы	300
Средние	300-600	Песчаники	20-140
Кислые	60-400	Известняки	450-600

В магматических процессах стронций преимущественно рассеивается и входит в виде изоморфной примеси в кристаллическую решетку минералов кальция, магния и бария. Среднее содержание стронция в исследованных почвообразующих породах Краснодарского края составляет 15-540 мг/кг с колебаниями от 72 до 1380 мг/кг (табл. 104; Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973).

Таблица 104. **Содержание стронция в почвообразующих породах Краснодарского края, мг/кг**

Почвообразующая порода	Содержание
Лессовидные тяжелые суглинки	167-279
Лессовидные глины	129-209
Аллювий глинистый	150-410
Аллювий суглинистый	316-414
Делювий глинистый	118-233
Элювий глинистых сланцев	111-154
Мергели, мел, известняки	143-544

Стронций равномерно распределен в лёссовидных породах, хотя общее его содержание невысокое. Наиболее неравномерно, несмотря на значительное среднее содержание, этот элемент распределяется в аллювиальных отложениях, известняках и мергелях. В аллювии это прежде всего связано с неоднородностью механического состава породы. При прочих равных условиях стронция больше в тяжелых породах.

А.И. Перельман (1972; 1989) выделяет следующие общие черты геохимии стронция (рис. 122):

- дифференциация и накопление в ходе геологической эволюции: мантия (ультраосновные породы) → магма (изверженные породы земной коры) → биосфера (осадочные породы);
- накопление в осадках в результате испарительной концентрации вместе с гипсом;
- накопление в водах, бедных сульфатами, – хлоридных рассолах глубин, хлоридных озерах;
- энергичная миграция в гумидных ландшафтах и сток в океан, причем по интенсивности стока стронций опережает кальций;
- меньшая биофильность и большая талассофильность по сравнению с кальцием.

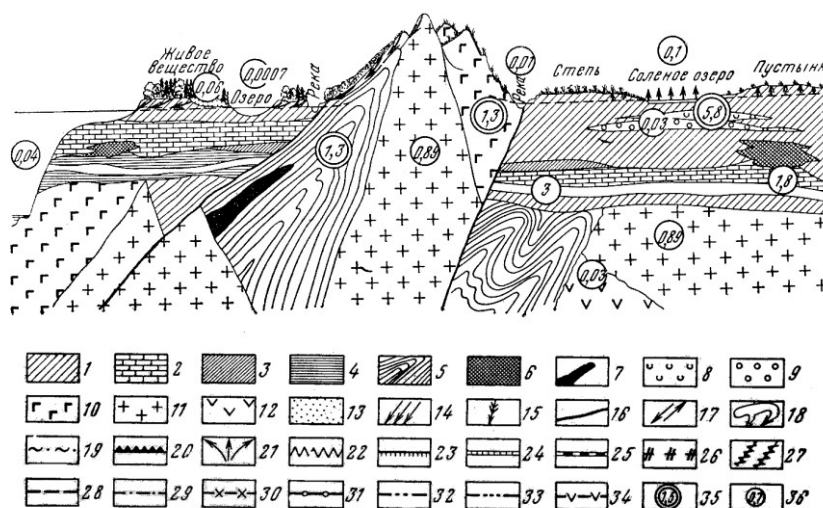


Рис. 122. Геохимия стронция в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапропель, торф; 14 – кислое выщелачивание; 15 – сернокислое выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. *Геохимические барьеры*: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. *Кларки концентрации*: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

При выветривании пород, содержащих стронций, он выносится в виде бикарбонатов, хлоридов и сульфатов, а также может мигрировать в виде этих соединений. Сульфаты и карбонаты стронция менее растворимы, чем соответствующие соли кальция, а растворимость бикарбонатов стронция выше, чем бикарбоната кальция, так что в районах с большим увлажнением стронций

должен выноситься из коры выветривания интенсивнее, чем кальций. Отношение Sr : Ca в биосфере может быть указателем процессов, происходящих при совместной миграции стронция и кальция. Стронций может осаждаться в виде карбонатов при потере CO₂ из растворов, содержащих бикарбонат, и в виде сульфатов при действии SO₄²⁻-иона на растворы, содержащие стронций. Однако основная масса стронция уносится в океан (Ковальский В.В., Андрианова Г.А., 1970). В ходе миграции в почвах и коре выветривания стронций может затем захватываться глинистыми минералами и прочно связываться органическим веществом, однако, большая его часть осаждается в виде биогенных карбонатов, в основном в форме раковин беспозвоночных. Стронций существует преимущественно в виде иона Sr²⁺, однако хелатные формы также играют важную роль в круговороте этого элемента, который тесно связан с круговоротом кальция. Отношение Sr : Ca, по-видимому, довольно постоянно в биосфере, вследствие чего оно обычно используется для идентификации повышенных концентраций стронция в среде.

Содержание стронция в почвах в большей степени контролируется составом материнских пород и климатом. Его количество в поверхностных горизонтах изменяется от 18 до 3500 мг/кг. Допустимая предельная концентрация стронция в почве колеблется в пределах 600-1000 мг/кг (Ковальский В.В., Андрианова Г.А., 1970).

В результате биогеохимических исследований на территории бывшего СССР выявлены районы с повышенным содержанием стронция в почвах. Это торфяно-болотные почвы Хибинской тундры, образовавшиеся в продуктах выветривания щелочных пород; черноземы Башкирского Зауралья; светло-каштановые почвы Казахстана; сероземы Средней Азии; горные подзолистые почвы Приамурья. Много стронция содержится в некоторых районах Амурской и Читинской областей, где распространены развитые подзолистые, луговые и лугово-болотные почвы. Повышенное содержание стронция характерно для пойменных почв. В большинстве этих почв содержание стронция приближается к верхнему уровню ПДК (Шаймухаметова А.А., Седова Е.В., Соколова Н.В., 1984).

Мало стронция обнаружено в исследованных подзолистых, дерново-подзолистых и торфяно-болотных почвах Костромской, Воронежской и Пермской областей, Белоруссии и южного Приморья. Небольшое количество этого элемента содержат почвы лесостепной и степной черноземной зоны, а также почвы сухостепной, полупустынной и пустынной зон. Бедны стронцием песчаные почвы Закаспийских пустынь. Относительно низки его содержания в черноземах Горного Алтая. Средний уровень содержания валового стронция в этих почвах не превышает 120 мг/кг (Ковальский В.В., Андрианова Г.А., 1970).

Содержание стронция в почвах Краснодарского края в среднем в 2-3 раза меньше среднего для почв бывшего Советского Союза, особенно в горных некарбонатных почвах влажной зоны и легких аллювиально-луговых. В черноземах содержание стронция близко к данным, приведенным А.П. Виноградовым (1957) для приазовских черноземов (Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973). В среднем наиболее насыщены стронцием аллювиально-луговые почвы долин рек и перегнойно-карбонатные горной зоны, т. е. те почвы, почвообразующие породы которых особенно богаты этим элементом (табл. 105; Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973).

Таблица 105. Содержание стронция в почвах
Краснодарского края, мг/кг

Почва	Содержание
Черноземы малогумусные карбонатные	271-259
Черноземы малогумусные выщелоченные	167-187
Черноземы слитые	129-155
Черноземы слабогумусные	167-279
Черноземы среднегумусные выщелоченные	209
Лугово-черноземные	298-410
Аллювиально-луговые	316-414
Лугово-болотные	150-170
Серые лесные и лесостепные	118-233
Бурые горно-лесные	111-154
Перегнойно-карбонатные	278-544
Горно-луговые	143-208

Эти же почвы характеризуются большой пестротой в распределении стронция. Низкое содержание этого элемента при довольно равномерном распределении характерно для горно-лесных серых и бурых почв: коэффициент варьирования 16,6-18,1 %. Накопление стронция в гумусово-аккумулятивном горизонте не выражено. В большинстве случаев, особенно в некарбонатных почвах, развивающихся во влажной зоне, стронция больше в нижней части профиля и почвообразующей породе, что свидетельствует об определенном его выщелачивании в процессе почвообразования. Только в малогумусных карбонатных и выщелоченных черноземах, занимающих основную часть равнинной зоны края, содержание стронция несколько выше в гумусово-аккумулятивном горизонте. О более выраженном выщелачивании стронция из некарбонатных (серых и бурых горно-лесных) почв влажной зоны края свидетельствует и часто наблюдающееся пониженное его содержание в их гумусово-аллювиальном горизонте A_2 (Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973).

Стронций в почвах присутствует в составе минералов, в форме растворимых солей – карбоната, бикарбоната, хлорида, сульфата, в почвенном поглощающем комплексе в виде обменных катионов. Находясь в почвенном растворе в виде растворимых солей и в почвенном поглощающем комплексе в виде обменных катионов, стронций легко усваивается растениями, а также вымывается из почв. Этим объясняется то обстоятельство, что стронций постоянно находится в почвах, водах, растениях и живых организмах.

Распределение стронция в почвенном профиле наследует главные тенденции циркуляции почвенного раствора. Впрочем, в зависимости от свойств почвы оно может быть и незакономерным. В кислых почвах этот элемент активно вымывается вниз по профилю почвы, в известковых может замещаться различными катионами, в особенности H^+ . Вытеснение стронция растворами, содержащими кальций, имеет практическое значение при восстановлении загрязненных почв.

Изотоп ^{90}Sr , образующийся в ходе многих ядерных реакций, считается одним из наиболее биологически опасных для человека. На поглощение и

прочность закрепления ^{90}Sr в почвах оказывают влияние их минералогический и гранулометрический состав, pH, емкость поглощения, состав поглощенных оснований и содержание органического вещества. Наибольшей сорбционной способностью по отношению к этому изотопу обладают тяжелые по гранулометрическому составу почвы (Алиев Д.А., Абдуллаев М.А., 1983). Благодаря высокой сорбционной емкости верхних горизонтов почв, 70-90 % выпавшего на поверхность Земли ^{90}Sr первоначально закрепляется в верхнем (0-5 см) слое почв. Вертикальное передвижение этого радиоактивного изотопа в почвенном профиле является следствием различных процессов, среди которых важнейшими являются диффузия, конвективный массоперенос и передвижение по корневым системам растений. Распределение ^{90}Sr по профилю почвы связано с типом почвы и ее свойствами. Прежде всего, имеют значение водные свойства и поглощающая способность почв (Роснянов С.П., Виноградова В.К., Геденов Л.И., 1971). В зависимости от прочности закрепления и механизма поглощения ^{90}Sr в почвах может находиться в различных формах. Е.В. Юдинцева, Т.Л. Жигарева и Л.И. Павленко (1983) различают три формы стронция в почве: 1) водорастворимую, 2) обменную и 3) необменную. По данным Ф.И. Павлоцкой и Л.Н. Зацепиной (1971), количество необменного стронция-90 в пахотном слое колеблется от 20 до 28 %, а в целинной – от 6 до 38 % общего содержания нуклида.

Стронций является постоянным компонентом гидросферы Земли. Общая масса этого элемента в Мировом океане составляет $110,97 \cdot 10^5$ млн. т (Добровольский В.В., 1998). Стронций является токсическим элементом в питьевой воде. По санитарному законодательству, в питьевой воде не должно быть его повышенных концентраций. Определение концентрации стронция в природных водах представляет большой интерес и в геохимическом отношении. А.П. Виноградов (1957) обратил внимание на важность изучения отношения $\text{Ca} : \text{Sr}$. Он рассматривает его как руководящий генетический признак и отмечает, что:

- 1) в водах выщелачивания осадочных (карбонатных) пород отношение $\text{Ca} : \text{Sr}$ должно приближаться к 200;
- 2) в морских водах и в водах, связанных в той или иной мере с морскими бассейнами, $\text{Ca} : \text{Sr}$ близко к 33;
- 3) скопление целестина может вызвать изменение $\text{Ca} : \text{Sr}$ в водах до единицы или даже меньше.

Согласно имеющимся данным, содержание стронция в природных водах в большинстве случаев колеблется в пределах 2,3-62,7 мг/л (Граждан П.Е., 1961).

На присутствие стронция в золе растений впервые в 1855 г. указал Г. Форхгаммер. В среднем растения содержат от 0,0001 до 0,017 % стронция (Шугаров Ю.А., 1970). Накопление его растениями зависит от содержания стронция и кальция в почве, степени их доступности растениям, биологических особенностей и стадии развития растений. Максимальное количество этого элемента содержится в растениях семейства бобовых, меньше – злаковых. По данным А.А. Шаймухаметовой, Е.В. Седовой и Н.В. Соколовой (1984), в бобовых растениях стронция содержится в 2-3 раза больше, чем в злаковых. Много стронция накапливается в растении-

ях семейства виноградовых, розоцветных и сложноцветных (Ковальский В.В., Засорина Е.Ф., 1965; Ананян В.А., Саркисян Г.А., Араратян Л.А., 1981). Так, в растениях семейства бобовых содержание стронция в районах обогащенной этим элементом зоны Таджикистана равно 0,091 %, контрольной – 0,053 %, а семейства злаковых соответственно 0,041 и 0,007 % (Шаймухаметова А.А., Седова Е.В., Соколова Н.В., 1984). По данным К.И. Лукашева и Н.Н. Петуховой (1970) стронций больше накапливается в орешнике ($2 \cdot 10^{-2}$) и ели $2,2 \cdot 10^{-2}$. Очень мало его в сосне и дубе $(0,8-0,9) \cdot 10^{-2}$ %. Для остальных видов древесных растений Белоруссии средние содержания стронция близки – $(1,2-1,7) \cdot 10^{-2}$ %. В.Ф. Гольцев и Р.М. Алексахин (1969) приводят следующие значения содержания стронция в урожае (10^3 %): овес (зерно) – 0,27, овес (солома) – 1,38, ячмень (зерно) – 0,17, ячмень (солома) – 1,13, вика (зерно) – 0,46, вика (солома) – 7,40.

Особенностью стронция является большая неравномерность его распределения по растению. Больше всего он накапливается в корнях, листьях, стеблях, меньше – в генеративных органах. Поглощение стронция корневой системой связано как с конвективным переносом, так и с обменной диффузией.

Накопление стронция в растениях близко к кальцию. Взаимодействие между этими элементами весьма сложно. Они могут конкурировать между собой, но стронций обычно не может заменить кальций в его биохимических функциях. В поступлении и передвижении стронция и кальция есть свои особенности. Стронций поступает в корни и клубеньки люпина более интенсивно, чем кальций. Обратное явление наблюдается в зеленой массе: стронций в надземных частях растений люпина передвигается несколько слабее кальция (Шугаров Ю.А., 1971). Как свидетельствуют исследования В.Ф. Гольцева и Р.М. Алексахина (1969), дискриминация стронция относительно кальция наблюдается при передвижении из вегетативных частей растений в генеративные органы.

А. Paasikallo (1979) определял содержание стронция и соотношение его с кальцием в тимофеевке, произрастающей на разных почвах Финляндии, и в этих почвах для чего было проанализировано 2 тыс. парных образцов почва–timoфеевка. Содержание стронция в вегетативной массе растений тимофеевки зависело от почвенно-экологических условий, уровня содержания подвижного стронция и кальция в почвах и высоты растений. Однако В.В. Ковальский и Е.Ф. Засорина (1965) отмечают, что прямая зависимость между содержанием стронция и кальция в растениях и в почве наблюдается не всегда. Это связано, по мнению авторов, с различной степенью доступности стронция и кальция растениям. В многолетних полевых опытах Ю.А. Шугарова (1971) обогащение почв стронцием в результате длительного внесения суперфосфата приводило к увеличению содержания этого элемента в растениях к концу вегетации на 120-140 % по сравнению с контролем.

В сравнении с кальцием поступление стронция в растения в большей мере зависит от уровня окультуренности почвы. В кислых малобуферных дерново-подзолистых почвах стронций поглощается растениями более интенсивно, чем кальций. Наиболее благоприятные условия для поступления кальция в растения при относительной дискриминации стронция наблюдались только в том случае, когда NPK применяли с навозом и известью. Поступление

стронция в озимую рожь при внесении минеральных удобрений (NPK) по известкованному фону было в 1,5 раза ниже, чем по неизвесткованному, а при совместном внесении NPK, навоза и извести – в 2,5 раза ниже. При изучении влияния удобрений на накопление стабильного стронция растениями горных лугов было установлено, что при небольшом содержании кальция и стронция в почвах этой зоны растения чутко реагировали на находящийся в виде примеси в суперфосфате стронций. В вариантах с внесением суперфосфата растения накапливали стронция в 3-5 раз больше, чем на контроле (Ананян В.А., Саркисян Г.А., Араратян Л.А., 1981).

Высокое содержание стронция в растениях, по мнению В.В. Ковальского и Е.Ф. Засориной (1965), не вызывает у них каких-либо морфологических изменений, хотя отмечены отдельные анатомо-физиологические изменения. Возможно возникновение адаптированных к повышенному содержанию элемента форм растений подобно тем, которые установлены уже в молибденовой и борной провинциях. По мнению Ф.Я. Сапрыкина (1984), избыток стронция в растениях приводит к нарушению формирования опорных тканей, изменению репродуктивных органов, недоразвитию скелетных элементов у злаков.

О токсичности стронция для растений немного сведений, и растения по толерантности к этому элементу сильно различаются. Токсичный уровень содержания стронция для растений составляет 30 мг/кг золы.

^{90}Sr относительно легко поглощается растениями, но его доступность может быть снижена внесением в почву кальция, магния, калия и натрия. Бобы, выросшие на почве, обработанной ^{90}Sr , накапливали в листьях до 565 нКи/г сухой массы, а в зернах только 24 нКи/г сухой массы. В овсе в аналогичном эксперименте содержание ^{90}Sr составляло в соломе 17-137 нКи/г, а в зерне от 1 до 11 нКи/г (Гулякин И.В., Юдинцева Е.В., Горина Л.И., 1977).

Разработка методов прогнозирования размеров поступления искусственных радионуклидов стронция в растения является одной из важных задач сельскохозяйственной радиоэкологии. Агрометеорологические прогнозы служат одним из объективных показателей для оценки складывающихся условий при решении конкретной сельскохозяйственной задачи.

Обоснованный прогноз изменений накопления и регулирования поступления радионуклидов в урожай необходим при организации эффективного сельскохозяйственного производства на землях, используемых после загрязнения радиоактивными веществами. К настоящему времени известно несколько приемов прогнозирования накопления радионуклидов в урожае культур при их поступлении через корни, в частности, с помощью коэффициента накопления и пропорциональности, коэффициента дискриминации и показателя Фредриксона, комплексного показателя Клечковского и выращивания проростков на загрязненной почве в лабораторных условиях.

В.А. Громовым, Е.Н. Николаевой и А.В. Маракушиным (1982) была поставлена задача найти методом множественной корреляции связь между колебаниями размеров накопления радиоактивного стронция в культурах в условиях полевого севооборота и агрометеорологическими показателями предвегетационного и вегетационного периодов. Ими, на примере ячменя сорта Винер-1153, сделана попытка оценить ожидаемые размеры загрязнения урожая радиостронцием (при поступлении последнего через

корни) с помощью агрометеорологических показателей. Прогноз ожидаемого урожая ячменя и накопления в нем ^{90}Sr основан на учете комплекса погодных условий осенне-зимне-весеннего периодов за два смежных года, предшествующих урожаю, количественные выражения которых закономерно связаны с колебаниями как урожая ячменя, так и накопления в нем радиоактивного стронция. В результате статистической обработки опытных данных за исследуемый период из многочисленных показателей погодных условий осени, зимы и весны были отобраны следующие основные предикторы, сигнализирующие о накоплении ^{90}Sr в зерне ячменя:

- 1) Осенние запасы продуктивной влаги в метровом слое почвы ($W_0^{A'}$);
- 2) Разность между суммой осадков в октябре и апреле и суммой осадков в январе

$$\sum Q_3^{A'} = \sum Q_{X,IV}^{A'} - \sum Q_I^{A'} ;$$

- 3) Основной ход температурного процесса от осени через зиму к весне, предшествующий сельскохозяйственному году и отражающий совместную сигнализацию в виде положительно и отрицательно коррелируемых среднедекадных температур воздуха о накоплении ^{90}Sr в урожае ячменя

$$\left(\sum_{n=1}^{21} t_0^{A'} \right) ;$$

- 4) Основной ход температурного процесса от осени через зиму к весне, но со сдвигом на один год назад по отношению к текущему сельскохозяйственному году

$$\left(\sum_{n=1}^{21} t_{-1}^{A'} \right) ;$$

- 5) Средняя за два года дата устойчивого перехода температуры воздуха весной через 10°C ($D_{>10}$).

Сопоставление последовательных значений множественных коэффициентов корреляции показывает, что из пяти переменных только три точно сигнализируют о накоплении ^{90}Sr – это

$$\sum Q_3^{A'} , \sum_{n=1}^{21} t_0^{A'} \text{ и } \sum_{n=1}^{21} t_{-1}^{A'}$$

Остальные переменные заметного вклада в улучшение зависимости не вносят.

Вместе с коэффициентами корреляции авторами были получены также и уравнения регрессии. Из всех полученных уравнений регрессии наиболее результативным оказалось следующее:

$$A' = 33,9145 - 0,4130 \sum Q_3^{A'} + 0,3229 \sum_{n=1}^{21} t_0^{A'} + 0,1925 \sum_{n=1}^{21} t_{-1}^{A'}$$

Полный коэффициент множественной корреляции для данного уравнения равен 0,851. Частота совпадения знаков равна 0,76. Указанное уравнение регрессии, дающее коэффициент корреляции такой величины, имеет большое значение для прогноза, т. к. оно на 70 % разрешает этот вопрос.

Агроклиматический прогноз, предложенный В.А. Громовым, Е.Н. Николаевой и А.В. Маракушиным (1982), дает возможность с 4- и 5-месячной заблаговременностью судить о размерах как урожая, так и накопления в нем ^{90}Sr еще до посева культур.

В последнее десятилетие ученые уделяют большое внимание разработке мероприятий, способных снизить поступление радиостронция и других продуктов деления урана из почвы в растения. К числу таких мероприятий относятся различные способы механической обработки почвы, известкование, внесение минеральных удобрений, обогащение почвы органическим веществом, внесение в почву определенных химических препаратов, переводящих подвижные соединения радиостронция в нерастворимые или слабо растворимые, а также больших количеств стабильного стронция, служащего в качестве разбавителя радиоактивного изотопа стронция. В работе Р.А. Ширшова (1962) приводятся данные по влиянию калийных удобрений на поступление в растения радиоактивного стронция. Результаты определения радиостронция в растениях овса и разные периоды вегетации позволяют отметить закономерное уменьшение поступления нуклида в растения под действием добавочно внесенных калийных солей на всех типах почв. Оно наиболее резко проявилось на дерново-подзолистой супесчаной почве. Так, добавка калия уменьшила содержание стронция в зерне на 30 %, а в соломе в 3 раза; совместное внесение калия и кальция усилило действие добавок, в результате чего содержание стронция в зерне уменьшилось в 3,5, а в соломе – в 4,5 раза. Следовательно, внесенный в почву калий значительно снижает вынос растениями стронция из почвы.

Стронций накапливается в растениях в количествах, значительно превышающих содержание его в почве. Коэффициент биологического поглощения этого элемента растениями изменяется от 2 до 16.

Первые эксперименты по выяснению необходимости стронция для жизнедеятельности низших растений были выполнены в самом начале XX в. Mc Harque, Felker, Loewa, Burk, Line (1931; цит. по: А.З. Ламбину, 1937) установили положительное влияние этого элемента на развитие низших растений. Пионерами по изучению реакции высших растений на стронций были А.З. Ламбин (1937), Scharrer и Schropp (1937). Как свидетельствуют их данные, пшеница, рожь, ячмень, овес и кукуруза положительно реагировали в песчаной и водной среде, а также в почвенных условиях на стронций. Судя по полученным данным, наибольшее действие стронция в условиях песчаной культуры наблюдалось при его внесении из расчета 1 мг/кг субстрата. По данным А.З. Ламбина (1937), стронций не только увеличивал продуктивность пшеницы, но и повышал содержание хлорофилла в листьях.

Физиологическая роль стронция у растений изучена недостаточно. Известный отечественный физиолог М.Я. Школьник в своей фундаментальной монографии «Микроэлементы в жизни растений» (1974) по этому поводу пишет: «Можно считать, что для некоторых растений стронций является, по-видимому, необходимым элементом. В 1952 г. Вольф и Цезаре обнаружили, что страдающие хлорозом персиковые деревья излечиваются после опрыскивания листьев слабым раствором хлорида стронция, но, например, не железом. Как показали анализы листьев, содержание стронция

в золе хлорозных деревьев было 0,0002 %, а в золе здоровых растений в 10 раз больше. Требуется проведение специальных исследований по выяснению вопроса о необходимости стронция растениям». И по сегодняшний день эта проблема остается не до конца разрешенной.

В.В. Быхун, Г.Е. Кращенко, Л.А. Кушниренко и др. (1980) установили, что стронций существенно влияет на анатомо-морфологическую структуру, фотосинтетическую деятельность и продуктивность растений. По их данным, этот элемент повышал высоту растений, площадь листьев, фотосинтетический потенциал, интенсивность фотосинтеза и существенно улучшал условия развития сосудисто-волокнистых пучков стебля кукурузы. Тем самым он увеличивает потенциальные возможности растений транспортировать по стеблю воду и питательные вещества, особенно минеральные. Применение стронция значительно повышает урожай кукурузы – на 30,3 ц/га силосной массы и на 8,6 ц/га зерна. Стронций способствует интенсивному образованию генеративных органов, повышению сахаристости плодов и накоплению железа в листьях яблони (Сапрыкин Ф.Я., 1984).

Хэмфри и Винсент (1966; цит. по: М.Я. Школьнику, 1974) обнаружили, что стронций может заменить, хотя и с несколько меньшей эффективностью, кальций, необходимый для нормального роста *Rhizobium tripolii*. Способность стронция выполнять функции кальция, по мнению авторов, объясняется близостью размеров их ионов, в то время как магний и барий такой способностью не обладают. S.W. Moss, J.P. Thomas и J.S. O'Kelley (1971) экспериментально подтвердили возможность замещения кальция стронцием у водорослей. По своему отношению к стронцию водоросли можно разделить на три группы: 1) поглощающие стронций вместо кальция (*Chlorella*), 2) не использующие стронций, но и не повреждаемые им (например, *Scenedesmus obliquus*), 3) повреждаемые (*Coccomixa pringsheemii*). Возможность частичной замены кальция стронцием обнаружена также у микроорганизмов, но при этом их развитие замедляется и наблюдается выделение в среду некоторых аминокислот.

Стронций – составная часть микроорганизмов, животных и человека. У морских радиолярий скелет состоит из сульфата стронция – целестина. Морские животные содержат 2-50 мг стронция на 100 г сухого вещества, наземные животные – 1,4, бактерии – 0,27-30 мг/100 г сухого вещества. Накопление стронция различными организмами зависит не только от их вида, особенностей, но и от соотношения в среде стронция с другими элементами, главным образом с кальцием и фосфором, а также от адаптации организмов к определенной геохимической среде. О том, что существующие в биосфере уровни содержания стабильных изотопов стронция могли бы вызвать какие-либо вредные эффекты у человека и животных, нет данных. Однако возможность аккумуляции радионуклида ^{90}Sr в пище и кормовых продуктах вызывает серьезные опасения.

Уровни поступления стронция колеблются от 1,3 до 2,2 мг/сут. В организм детей поступает от 0,69 до 3,62 мг/сут. Подобно другим щелочноземельным элементам, растворимые соединения этого элемента хорошо всасываются из желудочно-кишечного тракта. Величина всасывания растворимых соединений стронция составляет 0,1-0,6, а плохо растворимых – <0,01. В организме человека стронций принимает участие в процессе кос-

теобразования. Избыток солей стронция в рационе животных вызывает «стронциевый рахит». При этом наблюдаются отставание в росте, истощение, облысение, нарушение воспроизводства, низкая продуктивность животных, появление стронциевого зуба. В биогеохимических провинциях, богатых стронцием, возможна так называемая «уровская» болезнь (Поликарпов Г.Г., 1976). При введении в организм радиоактивного изотопа ^{90}Sr установлено, что он в наибольшей степени накапливается в тех местах, где происходит интенсивный остеогенез. Определение содержания стронция в плазме и эритроцитах используют для диагностики и прогнозирования заболеваний лейкозом. Этот тест связан с тем, что при лейкозах содержание стронция в плазме крови уменьшается, а в эритроцитах увеличивается. Образующийся при ядерных взрывах радиоактивный изотоп ^{90}Sr вызывает лучевую болезнь. Он поражает костную ткань, в особенности костный мозг. Накопление ^{90}Sr в атмосфере и организме человека способствует развитию лейкемии и рака костей. Применение кислоты – этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) для удаления ионов ^{90}Sr из организма приводит к дополнительному вымыванию кальция из костей. Поэтому в настоящее время в этих целях используют не кислоту, а ее комплекс $\text{Na}_2\text{CaЭДТА}$. Вместе с тем радиоактивные изотопы ^{89}Sr и ^{90}Sr применяют в лучевой терапии при лечении костных опухолей (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000).

4.4.42. Сурьма

Сурьма (перс.) – 1) химический элемент, символ Sb (лат. Stibium), белый хрупкий металл; входит в состав типографских, подшипниковых и других сплавов; соединения сурьмы применяются в резиновой промышленности, пиротехнике и др.; соединения сурьмы с металлами (антимониды) используются как полупроводники; 2) краска для чернения волос, бровей, ресниц.

«Словарь иностранных слов», 1979

Сурьма выглядит как обыкновенный металл традиционного серо-белого цвета с легким синеватым оттенком. Синий оттенок тем сильнее, чем больше примесей. Металл этот умеренно тверд и исключительно хрупок. Электричество и тепло сурьма проводит намного хуже большинства обычных металлов. Металлические свойства выражены у сурьмы довольно слабо, однако и свойства неметалла присущи ей далеко не полной мере.

В.С. Шеститко, 1977

4.4.42.1. Химия и история открытия сурьмы

Сурьма – химический элемент V группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 51 и атомной массой 121,75; неметалл, существующий в различных аллотропных модификациях; металлическая форма блестящая, серебристая, твердая и хрупкая. В природе известны два стабильных изотопа сурьмы: ^{121}Sb и ^{123}Sb , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 57,25 и

42,75 %. Известно около 25 искусственно полученных радиоактивных изотопов сурьмы с массовыми числами 108-120, 122, 124-136. Важнейшие из них ^{115}Sb , ^{116}Sb , ^{117}Sb , ^{119}Sb , ^{120}Sb , ^{122}Sb , ^{124}Sb , ^{125}Sb , ^{126}Sb , ^{127}Sb , ^{128}Sb , ^{129}Sb , ^{130}Sb и ^{131}Sb с периодом полураспада 131,8 мин, 15,8 мин, 2,8 ч, 38,1 ч, 5,76 сут., 2,7 сут., 60,2 сут., 2,77 г., 12,4 сут., 3,85 сут., 9,01 ч, 4,32 ч, 40 мин и 23 мин (Заикина Т.И., 1990).

Электронная структура атома сурьмы: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^9 5s^2 5p^3$; атомный радиус 182, ковалентный – 141, вандерваальсов – 220, ионный: Sb^{2-} – 245, Sb^{5+} – 62, Sb^{3+} – 89 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,05, по Олпреду 1,82; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 6,30, по Клементи 9,99, по Фрезе-Фишеру 12,37 (Эмсли Дж., 1993).

Наряду с золотом, ртутью, медью и шестью другими, сурьма считается доисторическим элементом. Металлическую сурьму применяли в Южной Вавилонии для изготовления сосудов около 3400 лет до н. э. Однако самым распространенным использованием сурьмы в древности было применение ее соединений в качестве косметических средств. Из них изготовлялись румяна и черная краска для бровей. Латинское название элемента «stibium» встречается в сочинениях Плиния Старшего. Однако греческое «στίβιον», от которого происходит это название, относилось первоначально не к самой сурьме, а к ее самому распространенному минералу – сурьмяному блеску.

В странах древней Европы знали только этот минерал. В середине века из него научились выплавлять «королек сурьмы», который считали полуметаллом. Крупнейший металлург средневековья Г. Агрикола (1494–1555) писал: «Если путем сплавления определенная порция сурьмы прибавляется к свинцу, получается типографский сплав, из которого изготавливается шрифт, применяемый теми, кто печатает книги». Василий Валентин (1604) посвятил сурьме целый трактат «Триумфальная колесница антимония». Название «антимоний», данное им природной сернистой сурьме, немецкий историк Липман производит от греческого «αντεμων – «цветок», т. к. кристаллы сурьмяного блеска группируются в пучки, напоминающие цветы сложноцветных растений. По другой версии, это название происходит от греческого слова антимонос – противник уединения, чем подчеркивается совместное присутствие сурьмы с другими минералами.

Согласно приведенной А.Е. Ферсманом (1959) версии, антимоний происходит от слова «противомонашеский», якобы потому, что сурьма оказывает вредное влияние на затворнический дух монахов. Сторонником последней версии является чешский писатель-сатирик, автор романа «Похождения бравого солдата Швейка во время мировой войны» Ярослав Гашек (1883–1923). Ниже приведем фрагмент из рассказа Я. Гашека, приведенный в статье В.С. Шеститко (1977): «...В перерывах между молитвами и хозяйственными заботами настоятель Штальгаузенского монастыря в Баварии отец Леонардус искал философский камень. В одном из своих опытов он смешал в тигле пепел сожженного еретика с пеплом его кота и двойным количеством земли, взятой с места сожжения. Эту «адскую смесь» монах стал нагревать. После упаривания получилось тяжелое темное вещество с металлическим блеском. Это было неожиданно и интересно; тем не менее, отец Леонардус был раздосадован: в книге, принадлежавшей сожженному

еретику, говорилось, что камень философов должен быть невесом и прозрачен... И отец Леонардус выбросил полученное вещество от греха подальше – на монастырский двор. Спустя какое-то время он с удивлением заметил, что свиньи охотно лижут выброшенный им «камень» и при этом быстро жиреют. И тогда отца Леонардуса осенила гениальная идея: он решил, что открыл питательное вещество, пригодное и для людей. Он приготовил новую порцию «камня жизни», растолок его и этот порошок добавил в кашу, которой питались его тощие братья во Христе. На следующий день все сорок монахов Штальгаузенского монастыря умерли в страшных мучениях. Раскаиваясь в содеянном, настоятель проклял свои опыты, а «камень жизни» переименовал в антимониум, то есть средство против монахов».

В 1789 г. А.Л. Лавуазье включил сурьму в список простых веществ и дал ей название *antimonie*, оно и сейчас остается французским названием элемента № 51. Близки к нему английское и немецкое названия – *antimony*, *Antimon*. Русское название этого элемента – «сурьма» – происходит от турецкого «сюрме», что переводится как «натирание» или «чернение бровей». Вплоть до XIX в. в России бытовало выражение «насурьмить брови», хотя «сурьмили» их далеко не всегда соединениями сурьмы. Лишь одно из них – черная модификация трехсернистой сурьмы – применялось как краска для бровей. Его и обозначили сначала словом, которое позже стало русским наименованием элемента № 51. Русское название «сурьма» было введено в 1724 г. (Шеститко В.С., 1977).

Сурьма известна в кристаллических и трёх аморфных формах (взрывчатая, чёрная и желтая). Взрывчатая сурьма (плотность 5,64–5,97 г/см³), взрывающаяся при любом соприкосновении, образуется при электролизе раствора $SbCl_3$; черная (плотность 5,3 г/см³) – при быстром охлаждении паров сурьмы; желтая – при пропускании кислорода в сжиженный SbH_3 . Желтая и черная сурьма неустойчивы, при пониженных температурах переходят в обыкновенную сурьму. Наиболее устойчивая кристаллическая сурьма кристаллизуется в тригональной системе, $a=4,5064 \text{ \AA}$; плотность 6,61–6,73 г/см³ (жидкой – 6,55 г/см³); $t_{пл} 630,5^\circ\text{C}$; $t_{кип} 1635\text{--}1645^\circ\text{C}$; удельная теплоёмкость при 20–100°C 0,210 кДж/(кг·К) [0,0498 кал/(г·°C)]; теплопроводность при 20°C 17,6 Вт/м·К [0,042 кал/(см·сек·°C)]. В отличие от большинства металлов сурьма хрупка, легко раскалывается по плоскостям спайности, истирается в порошок и не поддается ковке. В соединениях проявляет степени окисления главным образом +5, +3, и –3.

В химическом отношении сурьма малоактивна. На воздухе не окисляется вплоть до температуры плавления. С азотом и водородом не реагирует. Углерод незначительно растворяется в расплавленной сурьме. Металл активно взаимодействует с хлором и другими галогенами, образуя галогениды сурьмы. С кислородом взаимодействует при температуре выше 630°C с образованием Sb_2O_3 . При сплавлении с серой получают сульфиды сурьмы, так же взаимодействует с фосфором и мышьяком. Сурьма устойчива по отношению к воде и разбавленным кислотам. Концентрированные соляная и серная кислоты медленно растворяют сурьму с образованием хлорида $SbCl_3$ и сульфата $Sb_2(SO_4)_3$; концентрированная азотная кислота окисляет сурьму до высшего окисла, образуящегося в виде гид-

ратированного соединения $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Практический интерес представляют труднорастворимые соли сурьмяной кислоты – антимонаты ($\text{MeSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где Me – Na, K) и соли не выделенной метасурьмянистой кислоты – метаантимониты ($\text{MeSbO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), обладающие восстановительными свойствами. Сурьма соединяется с металлами, образуя антимониды.

4.4.42.2. Биогеохимия сурьмы

Среднее содержание сурьмы в земной коре $5 \cdot 10^{-5} \%$. В магме и биосфере сурьма рассеяна. Из горячих подземных вод она концентрируется в гидротермальных месторождениях. Известны собственно сурьмяные месторождения, а также сурьмяно-ртутные, сурьмяно-свинцовые, золото-сурьмяные, сурьмяно-вольфрамовые. Из 27 минералов сурьмы главное промышленное значение имеет антимонит Sb_2S_3 . Благодаря родству к сере примесь сурьмы часто встречается в сульфидах мышьяка, висмута, никеля, свинца, ртути, серебра и других халькофилов. Сурьмяные и сурьмяно-ртутные месторождения образуют рудные пояса, простирающиеся на сотни километров. Сурьма энергично извлекается из недр, ее технофильность равна $1 \cdot 10^9$ (Перельман А.И., 1989).

Сурьма характеризуется довольно однородным распределением в главных типах горных пород (табл. 106; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 106. Содержание сурьмы в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1	Глины	1,2–2,0
Основные	0,2–1,0	Сланцы	0,8–1,5
Средние	0,1–0,3	Песчаники	0,05
Кислые	0,2	Известняки	0,3

Среднее содержание сурьмы в земной коре не превышает 1 мг/кг. Исключение составляют глины, в которых концентрация ее достигает 2 мг/кг. В геохимическом отношении сурьма имеет черты сходства с мышьяком и в меньшей степени – с висмутом. В природных условиях сурьма обычно имеет валентность +3, реже +5. Для нее характерно амфотерное поведение.

Сурьма относится к элементам, имеющим высокую подвижность в окислительной среде. На это указывают характер распределения в водах, концентрация в углях и связь с гидроксидами железа. По миграционной способности сурьма близка к свинцу; рН, при котором происходит выпадение гидроксида Sb^{2+} при содержании 0,001 мг/л, равен 3. Миграция сурьмы также может происходить в слабощелочных растворах в виде комплексных соединений и коллоидов. В зоне окисления сульфидные минералы сурьмы являются средними по устойчивости.

Среднее содержание сурьмы в природных водах Рудного Алтая – 0,000025 мг/л (Овчинников А.М., 1970). Повышенное содержание сурьмы характерно для вод полиметаллических, вольфрамо-оловянных, медно-

кобальтовых и других рудных месторождений, которые в той или иной мере связаны с кислыми породами (Удодов П.А., Онуфриенко И.П., 1962). Довольно широко распространена сурьма в водах осадочных угленосных толщ Кузнецкой котловины. В Центральном Казахстане сурьма была обнаружена в водах некоторых месторождений редких металлов на отдельных участках рыхлых четвертичных отложений. Кроме того, ее присутствие было отмечено в водах зоны окисления полиметаллических месторождений сфалерит-галенитовой формации. Здесь содержание сурьмы достигает $n \cdot 10^{-1}$ мг/л. В Кураминском хребте, в Средней Азии, среднее содержание сурьмы в водах 0,01-0,2 мг/л. В районе сурьмяных рудников этот элемент обнаруживается в воде практически всех водных источников. Содержание сурьмы в природных водах незначительное, чаще всего не превышает $n \cdot 10^{-6}$ %. В воду сурьма попадает при растворении в толще земной коры сульфидов и оксидов. В районах сурьмяных месторождений этот процесс более выражен и в отдельных источниках природные воды содержат до 0,5–1,0 мг/л сурьмы (Гудзовский Г.А., 1989).

В верхних слоях почв содержание сурьмы колеблется от 0,05 до 4,0 мг/кг, т. е. сравнимо с уровнями в горных породах (табл. 107; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 107. Содержание сурьмы в поверхностном слое почв различных стран, мг/кг

Почвы	Страна	Содержание	
		диапазон	среднее
Подзолы и песчаные почвы	Канада	0,05–1,33	0,19
	Великобритания	0,34–0,44	–
Суглинистые и глинистые почвы	Канада	0,05–2,00	0,76
	Великобритания	0,29–0,62	–
Почвы на основных породах	Болгария	–	0,82
Флювисоли	Болгария	–	0,99
Черноземы	Канада	0,08–0,61	0,28
Гистосоли	Болгария	1,25–2,32	1,77
Лесные почвы	Нигерия	1–2	–
Разные типы почв	Канада	0,29–4,00	1,67
	Великобритания	0,56–1,30	0,81
	США	0,25–0,60	–

По данным К.Н. Wedepohl (1974), среднее содержание сурьмы в почвах составляет 1 мг/кг. Согласно изысканиям А.П. Виноградова (1957), диапазон содержания сурьмы в почвах чаще находится в пределах 0,23–0,95 мг/кг.

Как и мышьяк, сурьма может быть связана с месторождениями цветных металлов, а в промышленных районах она, вероятно, является загрязняющим окружающую среду веществом. Так, по данным С.Г. Elinder и L. Friberg (1979), в почвах вблизи завода по выплавке цветных металлов содержание этого элемента в поверхностном 0–10 см слое достигало 200 мг/кг.

Кларк сурьмы в живом веществе равен $2 \cdot 10^{-7}$ % (Перельман А.И., 1989). По данным Н.Т. Shacklette, J.A. Erdman и Т.Ф. Harms (1978), ее содержание в тканях деревьев и кустарников, произрастающих в районах рудной минерализации, составляет 7–50 мг/кг сухой массы, при этом среднее содержание в наземных растениях оценивается в 0,06 мг/кг сухой массы. В съедобных частях овощных и плодовых культур концентрация сурьмы колеблется в пределах 0,02–4,30 мкг/кг влажной массы, причем более высокие уровни характерны для капусты, а самые низкие – для яблок. По данным J.C. Laul, W.C. Weimer и L.A. Rancitelli (1979), содержание сурьмы в зерне кукурузы и клубнях картофеля не превышало 2 мкг/кг сухой массы, а в травах достигало 29 мкг/кг.

По данным Г.Р. Озолиня и Л.И. Кюньке (1978), концентрации этого элемента в корневой системе ячменя и льна составили 122 и 167, а в листьях – соответственно 10 и 27 мкг/кг сухой массы. Как показали изыскания А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), в корневой системе растений, произрастающих на обедненных сурьмой торфяных почвах, содержание этого элемента было в несколько раз ниже, тогда, как в листьях они были близки к приведенным выше. Это наталкивает на мысль о причастности сурьмы к жизнедеятельности растительного организма.

Сурьма обнаружена во всех тканях и органах животных и человека. По данным В.А. Алексеенко (2000), мышечная ткань содержит сурьмы $(0,42-19,1) \cdot 10^{-6}$ %, костная ткань – $(0,01-0,6) \cdot 10^{-4}$, сердце, печень, мозг – $3 \cdot 10^{-3}$ %, кровь – 0,0033 мг/л. В организм животных и человека сурьма поступает через органы дыхания или желудочно-кишечный тракт. Выделяется главным образом с фекалиями, в незначительном количестве – с мочой. Она избирательно концентрируется в щитовидной железе, печени, селезенке. В эритроцитах накапливается преимущественно сурьма в степени окисления +3, в плазме крови – в степени окисления +5. Предельно допустимая концентрация сурьмы $10^{-7}-10^{-5}$ г на 100 г сухой ткани. При более высокой концентрации этот элемент инактивирует ряд ферментов липидного, углеводного и белкового обмена в результате блокирования сульфгидрильных групп.

Биологические периоды полувыведения сурьмы из организма в целом, костей, легких, щитовидной железы и печени человека оцениваются равными 38, 100, 100, 4 и 38 сут. соответственно (Москалев Ю.И., 1985). Соединения сурьмы по химическим свойствам и фармакологическому эффекту близки к мышьяку, хотя в общем, они менее токсичны, чем мышьяк. Сурьма, как и мышьяк, реагирует с SH-группами. Пятивалентная сурьма менее токсична, чем трехвалентная.

4.4.43. Таллий

Эпохи таллий пока не сделал и не сделает, наверно. Но практическое применение он нашел. Для некоторых отраслей промышленности и науки этот элемент по-настоящему важен.

В.И. Корнев, М.Н. Конохов, 1977

4.4.43.1. Химия и история открытия таллия

Таллий – химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 81 и атомной массой 204,37; на све-

жем разрезе серый блестящий металл; относится к редким рассеянными элементами. В природе таллий представлен двумя стабильными изотопами: ^{203}Tl и ^{205}Tl , относительная распространенность которых составляет соответственно 29,5 и 70,5 %. Кроме того, известны радиоактивные изотопы: $^{194\text{m}}\text{Tl}$, ^{194}Tl , ^{195}Tl , ^{197}Tl , $^{198\text{m}}\text{Tl}$, ^{198}Tl , ^{199}Tl , ^{200}Tl , ^{201}Tl , ^{202}Tl , ^{204}Tl , ^{206}Tl , ^{207}Tl , ^{208}Tl , и ^{209}Tl с периодом полураспада соответственно 32,8 мин, 33 мин, 1,16 ч, 2,84 ч, 1,87 ч, 5,3 ч, 7,42 ч, 26,1 ч, 3,044 сут., 12,23 сут., 3,779 г., 4,2 мин, 4,77 мин, 3,07 мин и 2,2 мин. Наибольший практический интерес представляет изотоп ^{204}Tl .

Электронная структура атома таллия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^2 6p^1$; атомный радиус 170,4 (α-форма), ковалентный – 155, ионный: Tl^+ – 149, Tl^{3+} – 105 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,62 (Tl^+), 2,04 (Tl^{3+}), по Оллреду 1,44; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 5,00, по Клементи 12,25, по Фрезе-Фишеру 13,50 (Калистратова В.С., 1990).

Таллий был открыт в 1861 г. английским ученым Уильямом Круксом. Произошло это следующим образом. Еще в 1850 г. он в бытность издатель-редактором журнала «Химические новости» (Chemical News) получил 10 фунтов ила, оставшегося в свинцовых камерах после производства серной кислоты. Этим приобретением У. Крукс был обязан заводу в Тилькероде (Германия). Ученый выделял из ила селен, который был нужен для лабораторных исследований соединений, называемых селеноцианидами. Им была посвящена первая печатная работа У. Крукса. После извлечения селена и его очистки оставалось некоторое количество вещества, причем имелись основания подозревать, что в нем содержится теллур – непосредственный аналог селена по химическим свойствам. Однако примененные У. Круксом методы не привели к выделению теллура. Работы были прекращены, и лишь по удачному стечению обстоятельств ученый сохранил остатки от переработки ила, по-прежнему предполагая, что в остатках содержится новый элемент. Вторая попытка оказалась более удачной. На этот раз он воспользовался новым для того времени и очень чувствительным методом спектрального анализа. В спектре он неожиданно для самого себя обнаружил новую линию светло-зеленого цвета. Благодаря ей был обнаружен новый элемент и назван по-латыни thallus – «распускающаяся ветка». Спектральная линия цвета молодой листвы оказалась «визитной карточкой» таллия.

Первую публикацию об открытии У. Крукс поместил в выпуске «Химических новостей» от 30 марта 1861 г. под названием «О существовании нового элемента, вероятно из группы серы». Здесь была ошибка, т. к. известно, что таллий не имеет никакого отношения к сере и ее аналогам. Спустя год У. Крукс признал свою ошибку и новую работу назвал: «Таллий, новый металлический элемент», где аналогия с серой уже не рассматривалась. Так был открыт таллий. Слово «открыт» относится к факту констатации существования нового химического элемента спектроскопическим методом. Но У. Крукс не выделил металлического таллия, не приготовил даже его соединения сразу после того, как обнаружил спектр элемента. Это сделал французский химик К. Лами в марте 1862 г. – год спустя после наблюдений У. Крукса. Уже 23 июня К. Лами представил Парижской Академии наук образец металлического таллия массой около 14 г. Он доказал, что металл образует трехвалентные и одновалентные соединения. Одновалентный таллий очень похож на щелочные металлы, трехвалентный – на алюминий.

В 1866 г. известный путешественник и минералог Э. Норденшельд, один из исследователей Гренландии, обнаружил новый минерал, содержащий серебро, медь, селен и таллий. Он предложил назвать его крукезитом (в честь У. Крукса). Этот минерал долгое время считался единственным, содержащим заметную концентрацию таллия. Лишь в 1896 г. русский ученый И.А. Антипов обнаружил повышенное содержание таллия в силезских марказитах (Корнеев В.И., Коннохов М.Н., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

В соединениях таллий имеет степени окисления +1 и +3. При комнатной температуре этот элемент взаимодействует с кислородом и галогенами, при нагревании – с серой и фосфором. Таллий хорошо растворяется в азотной, хуже в серной кислотах, не растворяется в галогенводородных, муравьиной, щавелевой и уксусной кислотах. Не взаимодействует с растворами щелочей; свежеперегнанная вода, не содержащая кислорода, не действует на таллий. Основные соединения этого элемента с кислородом: закись Tl_2O и окись Tl_2O_3 . Закись таллия, нитрат, сульфат, карбонат – растворимы в воде; хромат, бихромат, галогениды (за исключением фторида), а также окись таллия – малорастворимы. Трехвалентный таллий образует большое число комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами. Галогениды трехвалентного таллия хорошо растворимы в воде (Дарвойд Т.И., 1976).

4.4.43.2. Биогеохимия таллия

Кларк таллия в литосфере $1 \cdot 10^{-4}$ %, он типичный литофил, концентрируется в кислых изверженных породах (табл. 108; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Мантия относительно обеднена таллием, т. к. в ультраосновных породах его содержание на 2 порядка ниже.

В основных породах таллия содержится от 0,05 до 0,40 мг/кг, а в кислых – от 0,5 до 2,3 мг/кг. Известковистые осадочные породы этого элемента содержат всего лишь 0,01-0,14 мг/кг. В изверженных породах 95-96 % таллия сосредоточено в полевых шпатах и слюдах, где он изоморфно замещает калий и рубидий. Но таллий проявляет и халькофильные свойства, концентрируясь в сульфидных рудах вместе с цинком, свинцом и серебром.

Таблица 108. **Содержание таллия в магматических и осадочных горных породах, мг/кг**

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,05–0,2	Глины	0,5–1,5
Основные	0,1–0,4	Сланцы	0,5–2,0
Средние	0,5–1,4	Песчаники	0,4–1,0
Кислые	0,5–2,3	Известняки	0,01–0,14

В геохимических процессах таллий может существовать в трех состояниях окисления: +1, +2 и +3. Катион Tl^+ тесно ассоциируется с калием и рубидием, а также с некоторыми другими катионами и входит в разнообразные минералы, главным образом в сульфиды. Известно всего семь минералов таллия. Главные из них круксит, порандит и врбаит. Все минералы крайне редкие. Важную роль в истории таллия в зоне гипергенеза играет

сорбционный барьер, т. к. Tl^+ , как и Rb^+ , легко захватывается глинами. Сульфаты, карбонаты, нитраты, гидроокиси одновалентного таллия легко растворимы, что ограничивает возможность его осаждения в зоне гипергенеза. Однако в отличие от щелочных металлов таллий образует нерастворимый сульфид Tl_2S , который осаждается уже из слабокислых растворов. Поэтому возможна концентрация таллия на сероводородном геохимическом барьере. Нормальный потенциал окисления одновалентного таллия в сильноокислой среде составляет +1,25 В, т. е. реакция $Tl^+ \rightarrow Tl^{3+}$ протекает в столь же окислительных условиях, что и $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$. Поэтому условия для существования трехвалентного таллия в зоне гипергенеза возникают только в резко окислительной щелочной среде, например в солонцеватых почвах, содовых озерах, пустынях (рис. 123; Перельман А.И., 1972).

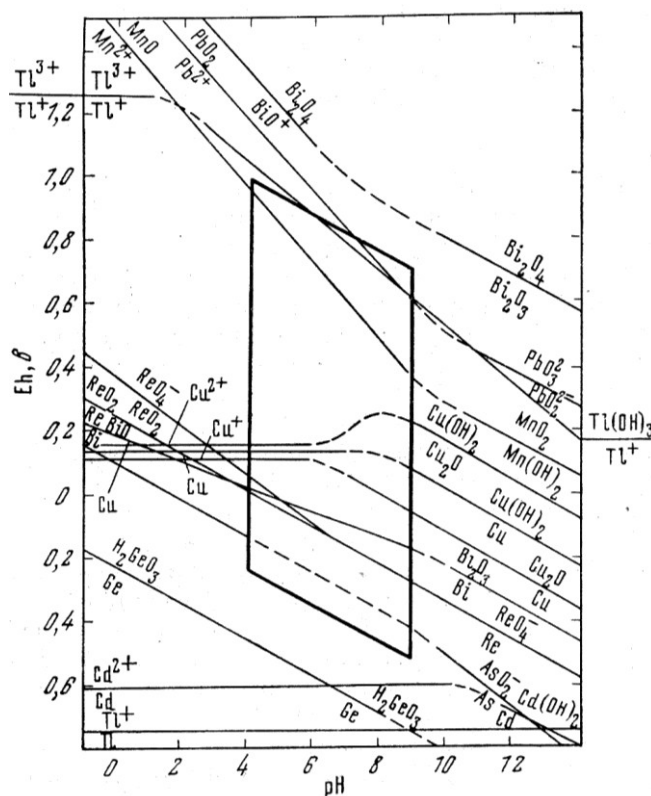


Рис. 123. Поля устойчивости гидроокислов и ионов таллия. Температура 25°C, давление 1 атм, концентрация ионов металлов 10^{-7} моль/л

Трехвалентный таллий в химическом отношении аналогичен железу, алюминию и галлию. При выветривании таллий легко мобилизуется и переносится вместе со щелочными металлами. Однако очень часто таллий фиксируется в глинах и гелях оксидов марганца и железа. Известно также, что таллий сорбируется органическим веществом, особенно в восстановительных условиях (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Кларк таллия в гидросфере $1 \cdot 10^{-9}$ %, что дает очень низкую таллассофильность – $1 \cdot 10^{-5}$. Таллий не накапливается в морской воде и в результате сорбции

переходит в твердую фазу – глинистые илы, марганцевые конкреции. В глинистых пелагических илах, глинах и сланцах содержится $1 \cdot 10^{-4}$ % таллия, в марганцевых конкрециях океанического дна – $0,6 \cdot 10^{-3}$ - $1,8 \cdot 10^{-2}$ %. При испарении морских вод в лагунах таллий осаждается вместе с калием и рубидием, и калийные соли нередко обогащаются этим металлом (Перельман А.И., 1972).

Содержание таллия в поверхностном слое почв мира колеблется в пределах 0,02-5,0 мг/кг (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). По данным А.Г. Дворникова, Л.Б. Овсянниковой и О.Г. Сиденко (1976), концентрации таллия в почвах в областях развития ртутной минерализации составляют 0,03-1,10 мг/кг. J.C. Smith и B.L. Carson (1977) отметили повышенное содержание этого элемента – до 5 мг/кг – в почвах над сфалеритовыми жилами. Среднее содержание таллия в почвах близко к 0,1 мг/кг. В эталонном курском черноземе определено 0,13 мг/кг этого элемента. Таллий и его соединения очень токсичны, но в почвах он прочно фиксируется, поэтому его токсичность проявляется при высоких концентрациях – порядка десятка мг/кг почвы (Ковда В.А., 1973; Орлова Д.С., 1985).

Производство таллия в развитых странах составляет около 20 т/год, что свидетельствует о его низкой технофильности – $2 \cdot 10^5$. Большая часть получаемого таллия используется для производства ядохимикатов, применяемых в сельском хозяйстве. Он применяется в фотоэлементах, сплавах, нефтехимии, а также при изготовлении оптических стекол. Основным источником таллия являются свинцово-цинковые телетермальные месторождения, перспективны и другие типы гидротермальных месторождений, марганцевые руды, угли, соли. Человеческая деятельность усиливает те явления, которые характерны для миграции таллия в земной коре, – в ноосфере этот рассеянный элемент подвергается еще большему рассеянию (Перельман А.И., 1972).

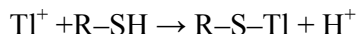
Таллий впервые был обнаружен в 1864 г. Бетгером в сахарной свекле, табаке, цикории, винограде и древесине бука. Его содержание в растениях изменяется от 0,02-1,0 мг/кг сухой массы (Дворников А.Г., Овсянникова Л.Б., Сиденко О.Г., 1976). Цветковые растения содержат больше таллия, чем низшие растения. По данным J.C. Smith и B.L. Carson (1977), в овощах концентрации таллия лежат в пределах 0,02-0,125 мг/кг, в клевере – 0,008-0,01, в луговом сене – 0,02-0,025 мг/кг сухой массы. Около заводов по производству калийных удобрений, металлургических предприятий и предприятий по переработке битуминозных углей растения содержат повышенные количества таллия – до 2,8 мг/кг сухой массы (цит. по: Фаминцын А.С., 1989).

Убедительных данных, указывающих на какую-либо значимость таллия в жизнедеятельности растений, в литературе нет. Правда, J. Yamane (1983) сообщает о стимулирующем воздействии предпосевной обработки семян таллием на рост и фотосинтетическую деятельность растений риса. M. Chino (1986) не исключает стимулирующий эффект от низких концентраций этого элемента в питательной среде, но он в большей степени склонен считать это явление следствием воздействия таллия на болезнетворную микрофлору почвы. Есть также мнение, что таллий ингибирует нитрификацию и тем самым улучшает обеспеченность растений риса азотом (Kitagishi K., 1988).

В тканях животных и человека содержится $4 \cdot 10^{-5}$ % таллия. У млекопитающих таллий хорошо всасывается из желудочно-кишечного тракта, накапливаясь главным образом в селезенке и мышцах. По данным

Дж. Эмсли (1993), содержание этого элемента в мышечной ткани составляет $7 \cdot 10^{-6}$ %, костной ткани $2 \cdot 10^{-7}$ %, крови 0,00048 мг/л. У человека ежедневное поступление таллия с продуктами питания и водой составляет около 1,6 мкг, с воздухом – 0,05 мкг (Шабалина Л.П., 1976).

Таллий относится к высокотоксичным элементам для млекопитающих и человека; летальная доза – 600 мг. Ион Tl^+ склонен, подобно Ag^+ , образовывать прочные соединения с серосодержащими лигандами:



Вследствие этого он очень токсичен, т. к. подавляет активность ферментов, содержащих SH-группы. Даже весьма незначительные количества соединений Tl^+ при попадании в организм вызывают выпадение волос. Вследствие близости радиусов K^+ и Tl^+ ($\Delta r=11$ пм), они обладают сходными свойствами и способны замещать друг друга в ферментах. Ионы Tl^+ и K^+ являются синергистами. Этим объясняется тот факт, что ферменты пируваткиназа и диолдегидратаза активируются не только ионами K^+ , но и ионами Tl^+ . Одновалентный ион таллия замещает катион калия в каталитическом центре ферментов. Синергизм таллия и калия проявляется и в том, что, подобно ионам K^+ , ионы Tl^+ накапливаются в эритроцитах (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000).

Таллий принадлежит к металлам, влияющим на обмен кальция в костной ткани, – он оказывает деминерализующее действие на эту ткань. Действие таллия усиливается в присутствии цинка, который является конкурирующим с кальцием элементом. Совместно с барием таллий действует деминерализующе на фосфорные соединения в кости, не затрагивая карбонаты (Скоблин А.П., Белоус А.М., 1968).

В отличие от цезия и других щелочноземельных элементов таллий выводится из организма преимущественно с калом. Суммарное выведение таллия с калом за 15 сут. после перорального введения составляет 65,3 %, с мочой – 20,7 % (Калистратова В.С., 1990).

4.4.44. Тантал

Благодаря превосходной коррозионной стойкости и значительной механической прочности, высокой температуре плавления, низкому давлению пара, малому коэффициенту термического расширения, способности удерживать газы и другим ценным свойствам металлический тантал находит самое разнообразное применение.

Р. Рипан, И. Четяну, 1972

Уникальное качество тантала – его высокая биологическая совместимость, т. е. способность приживаться в организме, не вызывая раздражения окружающих тканей.

С.И. Венецкий, 1977

4.4.44.1. Химия и история открытия тантала

Тантал – химический элемент V группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 73 и атомной массой 180,948; металл серого цвета со слегка свинцовым оттенком. В природе находится в виде двух изотопов: ^{180}Ta и ^{181}Ta , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 0,01 и 99,99 %. Изотоп ^{180}Ta обладает радиоактив-

ностью и имеет период полураспада $1 \cdot 10^{12}$ лет. Известны искусственные радиоактивные изотопы тантала с массовыми числами 172-179, 182-186, а также несколько изомеров. Из них наиболее изученными являются изотопы: ^{172}Ta , ^{173}Ta , ^{174}Ta , ^{175}Ta , ^{176}Ta , ^{177}Ta , ^{178}Ta , $^{178\text{m}}\text{Ta}$, ^{179}Ta , $^{180\text{m}}\text{Ta}$, $^{182\text{m}}\text{Ta}$, ^{182}Ta , ^{183}Ta , ^{184}Ta , ^{185}Ta и ^{186}Ta , имеющие период полураспада соответственно 36,8 мин, 3,65 ч, 1,2 ч, 10,5 ч, 8,08 ч, 56,6 ч, 9,31 мин, 2,2 ч, 664,9 сут., $1 \cdot 10^{13}$ лет, 15,84 мин, 115 сут., 5,1 сут., 8,7 ч, 49 мин и 10,5 мин (Заикина Т.И., 1990).

Электронная структура атома тантала: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^3 5f^0 6s^2$; атомный радиус 143, ковалентный – 134, ионный: Ta^{3+} – 72, Ta^{4+} – 68 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,5, по Оллреду 1,33; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,30, по Клементи 9,53, по Фрезе-Фишеру 13,78 (Эмсли Дж., 1993).

В 1802 г. шведский ученый А.Г. Экеберг нашел в двух минералах (один из Кимито в Финляндии, другой из Иттербии в Швеции) новый окисел белого цвета, труднорастворимый в кислотах. Тщетность попыток привести окисел в раствор и послужила основанием для выбора названия нового металла. А.Г. Экеберг назвал его танталом, имея в виду известное выражение «муки Тантала», характеризующее бесполезные, бесплодные попытки добиться цели. Тантал в древне-греческой мифологии – лидийский или фригийский царь, сын Зевса, отец Пелопса и Ниобы. За то, что разгласил тайны олимпийцев, похитил с пира богов нектар и амбросию и, пригласив богов на пир, угостил их блюдом, приготовленным из тела убитого им сына Пелопса, был обречен богами на вечные муки в подземном царстве. Стоя по горло в воде, и видя висящие на дереве плоды, Тантал не мог утолить жажду и голод, т. к. вода уходила из-под его губ, а ветвь с плодами отстранялась. Отсюда выражение «танталовы муки». В чистом виде металлический тантал был получен лишь в 1903 г. американским ученым В. Болтоном.

Наиболее характерная степень окисления тантала +5; известны соединения с низшей степенью окисления (например, TaCl_4 , TaCl_3 , TaCl_2), однако их образование для тантала менее характерно, чем для ниобия. В химическом отношении тантал при обычных условиях малоактивен (сходен с ниобием). На воздухе чистый компактный тантал устойчив; окисляться начинает при температуре 280°C . Имеет лишь один стабильный окисел – пятиокись Ta_2O_5 , которая существует в двух модификациях: α -форма – вещество белого цвета при температуре ниже 1320°C и β -форма – серого цвета при температуре выше 1320°C ; имеет кислотный характер. С водородом при температуре около 250°C тантал образует твердый раствор, содержащий до 20 ат. % водорода при 20°C ; при этом тантал становится хрупким; при 800 - 1200°C в высоком вакууме водород выделяется из металла и его пластичность восстанавливается. С азотом при температуре около 300°C образует твердый раствор и нитриды Ta_2N и TaN ; в глубоком вакууме при температуре выше 2200°C поглощенный азот вновь выделяется из металла. В системе тантал–углерод при температуре до 2800°C установлено существование трех фаз: твердого раствора углерода в тантале, низшего карбида Ta_2C и высшего карбида TaC . Тантал реагирует с галогенами при температуре выше 250°C , образуя галогениды преимущественно типа TaX_5 (где $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). При нагревании тантал взаимодействует с углеродом, бором, кремнием, фосфором, селеном, теллуром, водой, CO , CO_2 , NO , HCl , H_2S .

Чистый тантал исключительно устойчив к действию многих жидких металлов: натрия, калия и их сплавов, лития, свинца, а также сплавов урана–магния и плутония–магния. Тантал характеризуется чрезвычайно высокой коррозионной устойчивостью к действию большинства неорганических и органических кислот: азотной, соляной, серной, хлорной и др., царской водки, а также многих других агрессивных сред. Действуют на тантал фтор, фтористый водород, плавиковая кислота и ее смесь с азотной кислотой, растворы и расплавы щелочей. Известны соли танталовых кислот – танталаты общей формулы $xMe_2O \cdot yTa_2O_5 \cdot nH_2O$: метатанталаты $MeTaO_3$, ортотанталаты Me_2TaO_4 , соли типа Me_3TaO_5 , где Me – щелочной металл; в присутствии перекиси водорода образуются также пертанталаты. Наиболее важны танталаты щелочных металлов – $KTaO_3$ и $NaTaO_3$; эти соли – сегнетоэлектрики (Колчин Н.П., 1976).

4.4.44.2. Биогеохимия тантала

В природе тантал встречается только в виде соединений в разных сложных минералах совместно с ниобием, титаном, цирконием, вольфрамом, германием, оловом, щелочными, щелочноземельными и редкоземельными металлами. Тантал достаточно широко распространен в природе и его кларк в земной коре равен $2,5 \cdot 10^{-4}$ %. Известно 17 минералов тантала, все они связаны с магматизмом. Наиболее важными минералами тантала являются танталит $(Fe, Mn)(TaO_3)_2$, торолит $SnTa_2O_7$, моосит $Fe(Nb, Ta)_2O_6$, тапиолит $Fe(Ta, Nb)_2O_6$, микролит $Ca_2Ta_2O_7$, иттротанталит $Y_4(Ta_2O_7)_3$, стибитотанталит $SbTaO_4$ и висмутотанталит. Технофильность тантала – $2 \cdot 10^6$ (Перельман А.И., 1989).

В геохимическом отношении тантал близок к ниобию, поэтому его распределение в горных породах аналогично наблюдаемому для ниобия. Максимальные концентрации тантала характерны для кислых магматических пород – 2-4 мг/кг и глинистых отложений – 0,8–1,5 мг/кг (табл. 109; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 109. **Содержание тантала в главных типах горных породах, мг/кг**

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,02–1,0	Глины	0,8–1,5
Основные	0,5–1,0	Сланцы	1–2
Средние	0,7–2,1	Песчаники	0,05
Кислые	2,0–4,0	Известняки	0,05

Предполагают, что в процессах выветривания тантал менее подвижен, нежели ниобий, что обусловлено его плохой растворимостью и слабой устойчивостью органических комплексов. Таким образом, в зависимости от условий среды величина отношения Nb/Ta может быть различной.

Кларк тантала морской воды равен $2 \cdot 10^{-10}$ %. В почвах Канады, отведенных под плодовые насаждения, тантала содержится от 0,17 до 0,22 мг/кг. В пахотном слое почв США содержание этого элемента колеблется в пределах 1,1–2,7 мг/кг. В разных типах почв Болгарии его содержание изменяется от 0,42 до 3,87 мг/кг и в среднем составляет 0,65 мг/кг (Эмсли Дж., 1993).

Тантал обнаружен как в низших, так и в высших растениях. Содержание тантала в растениях, принадлежащих самым различным ботаническим семействам, изменяется от <1 до 6 мкг/кг сухой массы; в культурных растениях оно колеблется в пределах 0,03-0,48 мкг/кг влажной массы; в растениях овощных культур – редко превышает 1 мкг/кг сухой массы (Bowen H.J., 1979).

Ежедневный прием тантала человеком с пищей равен 0,001 мг; в костной ткани его содержится – $0,03 \cdot 10^{-4} \%$, в золе сердца, печени и мозга – $<1 \cdot 10^{-2} \%$ (Черных Н.А., Овчаренко М.М., 2002). Величина всасывания тантала из желудочно-кишечного тракта невелика и зависит от химической формы вводимого соединения; пятиокись тантала практически не всасывается, что обусловлено плохой растворимостью его в кишечных соках. Выведение тантала из желудочно-кишечного тракта происходит с калом в первые сутки почти полностью. С мочой он не выделяется, т. к. в кровь не попадает (Филов В.А., 1989; Заикина Т.И., 1990). Биологический период полувыведения тантала из организма человека в целом, из печени, почек и селезенки соответственно равен 240, 400, 400 и 240 сут. (Москалев Ю.И., 1985).

Органами наибольшего концентрирования тантала являются кости и почки; при этом он более прочно удерживается в скелете, чем в мягких тканях. Как сообщает Т.И. Заикина (1990), пятиокись тантала Ta_2O_5 , введенная интратрахеально животным в виде взвеси в изотоническом растворе, задерживалась в легочной ткани, не поступая в кровь и другие органы в течение двух недель. Введение тантала в организм животных приводит к снижению массы тела, снижению активности щелочной фосфатазы крови, уменьшению содержания пировиноградной кислоты, увеличению содержания мочевины в крови при одновременном уменьшении ее в моче (Филов В.А., 1989). Летальная доза тантала для крыс 300 мг (Эмсли Дж., 1993).

4.4.45. Теллур

Кристаллический теллур больше всего похож на сурьму. Цвет его – серебристо-белый. Кристаллы – гексагональные, атомы в них образуют спиральные цепи и связаны ковалентными связями с ближайшими соседями. Поэтому элементарный теллур можно считать неорганическим полимером. Кристаллическому теллуру свойственен металлический блеск, хотя по комплексу химических свойств его скорее можно отнести к неметаллам.

Т.И. Молдавер, 1977

Соединения теллура крайне ядовиты. Встречается в соединениях с серебром, золотом, висмутом и серой. Применяется в керамической промышленности, для окраски стекол и в качестве добавки к газолину для ускорения сгорания в двигателях, употребляется в производстве свинцовых кабелей.

А.Е. Ферсман, 1959

4.4.45.1. Химия и история открытия теллура

Теллур – химический элемент VI группы главной подгруппы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 52 и атомной массой 127,6; неметалл, обычно темно-серый порошок, в слитке – серебристо-белый, похожий на металл. В природе встречается в виде восьми изотопов:

^{120}Te , ^{122}Te , ^{123}Te , ^{124}Te , ^{125}Te , ^{126}Te , ^{128}Te и ^{130}Te , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 0,09, 2,46, 0,88, 4,61, 6,99, 18,7, 31,79 и 34,48 %. Изотопы ^{123}Te и ^{130}Te являются слабо радиоактивными и имеют период полураспада $1,3 \cdot 10^{13}$ и $2,4 \cdot 10^{21}$ лет. Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 107-119, 121, 127, 131-134. Наиболее важными из них являются изотопы ^{116}Te , $^{121\text{m}}\text{Te}$, ^{121}Te , $^{123\text{m}}\text{Te}$, $^{125\text{m}}\text{Te}$, $^{127\text{m}}\text{Te}$, ^{127}Te , $^{129\text{m}}\text{Te}$, ^{129}Te , $^{131\text{m}}\text{Te}$, ^{131}Te , $^{132\text{m}}\text{Te}$, ^{133}Te , и ^{134}Te , имеющие период полураспада соответственно 2,49 ч, 154 сут., 17 с, 119,7 сут., 58 сут., 109 сут., 9,35 ч, 33,6 сут., 69,9 мин, 30 ч, 25 мин, 78,2 ч, 12,45 мин и 41,8 мин (Москалев Ю.И., 1990).

Электронная структура атома теллура: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^4$; атомный радиус 143,2, ковалентный – 137, вандерваальсов – 220, Te^{2-} – 211, ионный: Te^{4+} – 97, Te^{6+} – 56 пм; электроотрицательность по Полингу 2,1, по Оллреду 2,01; эффективный заряд ядра по Слейтеру 6,95, по Клементи 10,81, по Фрезе-Фишеру 13,51 (Эмсли Дж., 1993).

В 1782 г. горный инспектор Франц Иозеф Мюллер (впоследствии барон фон Рейхенштейн) исследовал золотоносную руду, найденную в Семигорье, на территории тогдашней Австро-Венгрии. Расшифровать состав руды оказалось настолько сложно, что ее назвали: парадоксальное золото, белое золото и, наконец, сомнительное золото. И. Мюллер подверг руду тщательному химическому анализу и выделил из нее металлические корольки, которые, как ему показалось, сильно напоминали сурьму. Но уже в следующем году И. Мюллер решил, что сходство сходством, а, видимо, он имеет дело с новым, ранее неизвестным металлом. Не полагаясь целиком лишь на свое мнение, исследователь обратился за консультацией к Т. Бергману. К сожалению, ученый скончался, не завершив анализы присланного вещества. Тем, собственно, дело и закончилось. В течение 15 лет никто фактически и не вспоминал об открытии горного инженера из Австрии. Теллуру еще предстояло родиться окончательно.

Его второму рождению способствовал немецкий химик М. Клапрот. На заседании Берлинской Академии наук 25 января 1798 г. он прочел свою статью о золотоносной руде из Семигорья. М. Клапрот повторил то, что в свое время сделал И. Мюллер. Но если последний все же оставался во власти сомнений, то для М. Клапрота их не существовало. Он дал новому элементу название «теллур» (от лат. tellus – Земля). Хотя М. Клапрот получил образец руды от И. Мюллера, он отнюдь не желал разделить славу первооткрывателя теллура с И. Мюллером и считал его единственным автором открытия и подчеркнул это в своем докладе. Однако, как показали исследования Д.Н. Трифонова и В.Д. Трифонова (1980), к открытию теллура причастен еще и профессор химии и ботаники Пештского университета в Венгрии П. Китайбель. В 1789 г. он получил от одного из своих коллег минерал, предположительно молибденит, содержащий серебро. Из него П. Китайбель выделил новый элемент. Потом он нашел, что тот же самый элемент присутствует и в «проблематичном золоте». Так, П. Китайбель независимо открыл теллур. Однако он не опубликовал результаты своих исследований, а лишь разослал описание работы некоторым своим коллегам, в частности, венскому минералогу Ф. Эстнеру. Че-

рез Ф. Эстнера с данными П. Китайбея ознакомился М. Клапрот и отозвался о них положительно, но при этом не последовало подтверждения результатов П. Китайбея. И. Мюллер же обратился к М. Клапроту спустя несколько лет, и немецкий химик тогда сумел выбрать время, чтобы воспроизвести результаты своего корреспондента (Молдавер Т.И., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

В соединениях теллур проявляет степени окисления -2, +4, +6, реже +2; химический аналог серы и селена с более резко выраженными металлическими свойствами. С кислородом теллур образует окись TeO , двуокись TeO_2 и трехокись TeO_3 . TeO при температуре выше 1000°C существует в газовой фазе. TeO_2 получается при сгорании теллура на воздухе, обладает амфотерными свойствами, трудно растворима в воде, но легко – в кислых и щелочных растворах. TeO_3 неустойчива, может быть получена только при разложении теллуровой кислоты. При нагревании теллур взаимодействует с водородом с образованием теллуридов H_2Te – бесцветного ядовитого газа с резким, неприятным запахом. С галогенами реагирует легко; для него характерны галогениды типа TeX_2 и TeX_4 (где X – Cl и Br); получены также TeF_4 , TeF_6 ; все они легколетучи, водой гидролизуются. Теллур непосредственно взаимодействует с неметаллами (S, P), а также с металлами; он реагирует при комнатной температуре с концентрированными азотной и серной кислотами, в последнем случае образуется TeSO_3 , окисляющийся при нагревании до TeOSO_4 . Известны относительно слабые кислоты теллура: теллуристоводородная (раствор H_2Te в воде), теллуристая H_2TeO_3 и теллуриновая H_2TeO_6 ; их соли (соответственно теллуриды, теллуриты и теллуриаты) слабо или совсем нерастворимы в воде (за исключением солей щелочных металлов и аммония). Известны некоторые органические производные теллура, например RTeH , диалкилтеллуриды R_2Te – легкокипящие жидкости с неприятным запахом (Грейвер Т.Н., 1976).

4.4.45.2. Биогеохимия теллура

Кларк теллура земной коры равен $1 \cdot 10^{-7}$ %. Известны гидротермальные месторождения золота и цветных металлов, обогащенные этим элементом. Существует около 40 минералов теллура, представляющих собой его природные соединения с тяжелыми металлами, прежде всего с висмутом, золотом, серебром, медью, сурьмой и платиной. Главные минералы теллура: алтаит PbTe , теллуриовисмутит Bi_2Te_3 , тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, калаверит AuTe_2 , гессит Ag_2Te , мончеит $\text{Pb}(\text{Te}, \text{Bi})$, когильсит $\text{Pb}(\text{Te}, \text{Bi})$ и меренскит $\text{Pd}(\text{Te}, \text{Bi})_2$ (Бандман А.Л., 1989). Характерна примесь теллура в пирите и других сульфидах. Теллур извлекается из руд меди, серебра, свинца и железа, технофильность его высокая – $2 \cdot 10^9$ (Перельман А.И., 1989)

Концентрация теллура в горных породах изменяется от 1 до 5 мкг/кг, увеличиваясь в органогенных сланцах (табл. 110; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). По геохимическому поведению теллур в некоторых отношениях сходен с селеном, поэтому отмечается его связь с серой и сульфидными минералами, главным образом в районах Au-, As-, Sb-, Ba-, Hg- и Bi-минерализации. При выветривании горных пород он окисляется с образованием слабоподвижных теллуритов и активно сорбируется вод-

ными оксидами железа. Присутствие теллура в углях (0,02-2,00 мкг/кг) свидетельствует также о его сорбции органическим веществом (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 110. Содержание теллура в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,001	Глины	–
Основные	0,001	Сланцы	<0,01
Средние	0,001	Песчаники	–
Кислые	0,005	Известняки	–

По характеру участия, как в биологическом круговороте, так и в микробиологическом метаболизме теллур напоминает селен. Бактерии, участвующие в метилировании мышьяка и селена, способны метилировать и теллур, т. к. под влиянием различных микроорганизмов возможно восстановление теллура из теллурита.

Главная форма нахождения теллура в морской воде – ион HTeO_3^- . Среднее содержание этого элемента в поверхностных речных водах мира составляет 0,4 мкг/л, в водах московских водохранилищ (бассейн Верхней Волги) – 0,25 мкг/л, в водах р. Москвы – 0,60, р. Вазузы – 0,65, р. Волги – 0,4 мкг/л. Среднее содержание теллура в водах бассейнов рек Москвы и Вазузы составляет 1,1 мкг/л, в подземных водах – 0,7 мкг/л. Среднее содержание теллура в атмосферных осадках на территории Верхней Волги составляет 0,3 мкг/л в растворе и 0,01 мкг/л во взвеси. Плотность выпадения этого элемента с атмосферными осадками на этой территории составляет 0,176 нг/м² в год. По расчетам А.Л. Бандмана (1989), в московском бассейне поступление теллура с атмосферными осадками составляет 1,26 т/год, вынос с речными стоком – 0,68 т. Следовательно, происходит накопление этого элемента в ландшафте. По данным Дж. Эмсли (1993), в зависимости от глубины взятой пробы содержание теллура в воде Атлантического и Тихого океанов соответственно составляет $(0,7-1,6) \cdot 10^{-11}$ и $(1,7-1,9) \cdot 10^{-11}$ %.

Содержание теллура в почвах мира изменяется от 0,01 до 1,5 мкг/г. Как показали исследования В.А. Петрухина (1982), содержание теллура в верхнем 0–5 см гумусовом слое почв в долинах р. Москва составляет 0,35 мкг/г, в речной взвеси р. Москва – 10, в илах – 0,9 мкг/г, в атмосферной взвеси – 0,97 мкг/л. Повышенное содержание теллура – $1,52 \cdot 10^{-3}$ % – обнаружено в различных почвах Омской области.

Теллур присутствует в тканях растений. По данным N.W. Oakes, K.E. Shank, C.E. Easterly и др. (1977), его содержание в овощах и плодах яблонь изменялось от 0,013 до 0,35 мг/кг сырой массы. В растениях из семейства маревых в среднем содержание этого элемента составляло 2 мг/кг, в кактусе – 25 мг/кг. Как следует из обзора А.Л. Бандмана (1989), кормовая свекла содержит теллура 5,5 мг/кг сухой массы, горох – 1,6, солома пшеничная –

7,0, силос кукурузный – 5,0, сено кострцовое – 4,5, комбикорм – 2,65, дерть пшенично-ячменная – 7,0, зерноотходы злаков – 4,5, гранулы из многолетних трав – 5,0 мг/кг сухой массы. По данным Н.Д. Bowen (1979), в растениях, произрастающих на обогащенных теллуром почвах, его содержание достигает высоких значений, изменяясь от 2 до 25 мг/кг сухой массы. Самое высокое содержание теллура наблюдается в жирных продуктах, а также продуктах промышленного изготовления. Теллур содержится в чесноке в виде летучего теллурида.

Теллур – постоянный компонент тела животных и человека. В мышечной ткани его обнаружено $1,7 \cdot 10^{-6}$ %, в крови – 0,0055 мг/л (Черных Н.А., Овчаренко И.И., 2002). Элементарный теллур всасывается в желудочно-кишечном тракте плохо, растворимые теллуриды – хорошо. В моче человека содержится 0,63 мкг/мл, т. е. ежедневно выделяется около 882 мкг теллура. Содержание этого элемента в организме составляет около 600 мг, причем примерно 90 % его находится в неорганической части костей. Около 90 % поглощенного кровью теллура оказывается в эритроцитах, остальной – в плазме крови, причем теллур преимущественно связывается с белками эритроцитов (Сандрацкая С.Э., 1963).

Одним из наиболее постоянных признаков воздействия теллура на организм является появление чесночного запаха, даже при дозах, не вызывающих отравления. В основе этого явления лежит процесс биологического метилирования, с помощью которого из организма в виде дурнопахнущих летучих соединений выводится не только теллур, но и селен и мышьяк.

Баланс теллура для условного человека: поступление с пищей и водой 0,6 мг/сут., с воздухом 0; экскреция с мочой 0,53, с калом 0,1, с выдыхаемым воздухом 0,01 мг/сут (Москалев Ю.И., 1985).

Теллур оказывает на организм действие, во многом сходное с мышьяком, селеном; является преимущественно толовым яром, обладает также раздражающим эффектом; вызывает острые и хронические отравления нервной системы, крови, желудочно-кишечного тракта, почек и органов дыхания, нарушения обмена веществ. Проникает через гематоэнцефалический и плацентарный барьеры, обладает эмбриотоксическим эффектом. Высокие дозы теллура, принятые внутрь, приводят к интенсивному образованию липофусцина в мозге, которое связывают с эффектом перекисного окисления липидов, вызываемого элементом. В основе токсического действия кислородных соединений теллура лежит восстановление их до элементарного теллура, который ингибирует дегидразу и оксидазу мышц, каталазу и ряд других ферментов, вызывают снижение уровня SH-групп в крови, тормозит рост животных, нарушает деятельность нервной системы, а также вызывает нарушение функции почек и улучшает рост волосяного покрова. Микроэлемент оказывает повреждающее действие на течение окислительных процессов в митохондриях млекопитающих, специфическое ингибирование окисления НАД-зависимых субстратов в интактных митохондриях печени и почек – пирувата, α -кетоглутарата, глутамата, но не сукцината, α -глицерофосфата, аскорбата (Бандман А.Л., 1989).

4.4.46. Тербий

Элемент № 65 в природе существует в виде одного-единственного стабильного изотопа тербий-159. Элемент редкий, дорогой и используемый пока главным образом для изучения его же собственных свойств. Весьма ограниченно соединения тербия используют в люминофорах, лазерных материалах и ферритах.

В.В. Станцо, 1977

4.4.46.1. Химия и история открытия тербия

Тербий – химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 65 и атомной массой 158,9254; относится к лантаноидам. В природе тербий представлен одним стабильным изотопом ^{159}Tb . Кроме того, известны радиоактивные изотопы тербия с массовыми числами 147–158, 160–164. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{147}Tb , ^{149}Tb , ^{150}Tb , ^{151}Tb , ^{153}Tb , ^{154}Tb , ^{155}Tb , $^{156\text{m}}\text{Tb}$, ^{156}Tb , ^{157}Tb , ^{158}Tb , ^{160}Tb , ^{161}Tb , имеющих период полураспада соответственно 1,65 ч, 4,15 ч, 3,27 ч, 17,6 ч, 2,34 сут., 21,4 ч, 5,32 сут., 5 ч, 5,34 сут., 150 лет, 72,3 сут., 6,91 сут. Наибольший интерес представляет ^{160}Tb . (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома тербия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^9 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 178,2, ионный: Tb^{3+} – 93, Tb^{4+} – 81, ковалентный – 159 пм; электроотрицательность: по Олреду 1,10; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 8,30, по Фрезе-Фишеру 11,39 (Эмсли Дж., 1993).

История тербия – достаточно путаная. В течение полувека существование этого элемента не раз брали под сомнение, несмотря на то, что первооткрывателем тербия был такой авторитет в химии редких земель, как Карл Мосандер. Это он разделил в 1843 г. иттриевую землю на три – иттриевую, тербиевую и эрбиевую. Но такие известные ученые XIX в., как Р. Бунзен и П. Клеве, нашли в иттриевой земле лишь два окисла и считали сомнительным существование третьей – тербиевой земли. Позже П.Э. Лекок де Буабодран вместе с гадолинием и самарием обнаружил тербий в псевдоэлементе мосандрии. Однако затем маститый ученый запутался, придя к выводу, что существует не один тербий, а несколько элементов – целая группа тербинов... Словом, путаницы было, хоть отбавляй. И лишь в начале XX в. известный французский химик Жорж Урбен получил, наконец, чистые препараты тербия и положил конец спорам. Соли тербия оказались-таки розовыми, как и утверждал К. Мосандер. Название элемент получил от минерала иттербита, из которого был выделен (Станцо В.В., 1977)

Тербий – серебристо-белый металл семейства редкоземельных, один из редких среди этих элементов. Темно-коричневый порошок окиси тербия имеет состав Tb_4O_7 или $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TbO}_2$. Это значит, что при окислении часть атомов тербия отдает по три электрона, а другая часть – по четыре. Как и окисел празеодима Pr_6O_{11} , это вещество следует рассматривать как промежуточное соединение между двумя «чистыми» окислами тербия Tb_2O_3 и TbO_2 . Эти вещества химикам также удалось получить – сначала Tb_2O_3 , а затем, окисляя его атомарным кислородом, и TbO_2 .

Из других соединений тербия интерес представляют его хлориды и фториды. Фторид четырехвалентного тербия TbF₄, образующийся из TbF₃, под действием элементарного фтора, абсолютно бесцветен. Треххлористый тербий TbCl₃ – самое легкоплавкое соединение из всех галогенидов редкоземельных элементов – плавится при температуре ниже 600°C (Станцо В.В., 1977).

Тербий медленно окисляется на воздухе, реагирует с холодной водой. Свообразны магнитные свойства этого элемента: при обычных условиях он – парамагнетик, но при охлаждении до –54°C и ниже приобретает ферромагнитные свойства.

4.4.46.2. Биогеохимия тербия

Кларк земной коры тербия равен $1,1 \cdot 10^{-4}$ %. Он присутствует в главных типах горных пород (табл. 111; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 111. Содержание тербия в горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–0,9	Глины	0,9–1,1
Основные	0,5–1,2	Сланцы	1
Средние	1,1–2,8	Песчаники	1,6–2,0
Кислые	1,0–2,5	Известняки	0,2–0,4

Более подробные сведения по количественному содержанию тербия можно получить из сводки Ю.А. Балашова (1976; табл. 112).

Таблица 112. Среднее содержание тербия в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты (бронзовые и гиперстеновые)	0,054	Толейты островных дуг	0,48
Силикатная фаза хондритов	0,06	Толейты континентальные	0,77
Лерцолиты всех районов	0,13	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	0,85
Лерцолиты континентов и островов	0,24	Щелочные базальты	1,13
Гарцбургиты океанических островов	0,13	Кимберлиты	1,2
Эклогиты	0,47	Базальты континентальные	1,0
Толейты океанические	0,86	Андезиты островных дуг	0,71
Толейты океанические с Al ₂ O ₃ <16 %	0,91	Дациты островных дуг	0,85
Толейты океанические с Al ₂ O ₃ >16 %	0,73	Риолиты	1,09
Глины платформ	1,0	«Средние» породы с SiO ₂ <60%	1,03
Пески платформ	0,41	Граниты с SiO ₂ >70 %	1,12
Карбонаты платформ	0,3	Железистые роговики и кварциты	0,18
Глины геосинклинали	0,9	Среднее для 18 докембрийских формаций	0,4
Пески геосинклинали	0,55	Осадочные породы платформ	0,6
Карбонаты геосинклинали	0,23	Морская вода периферии океана*	2,36
Граувакки и метапесчаники докембрия	0,61	Морская вода открытого океана*	1,54
Сланцы докембрия	0,65		

*Данные по морской воде в $n \cdot 10^{-7}$ г/т.

По оценкам ученых, кларк тербия в почвах мира находится в пределах 0,63–0,70 мг/кг (Bowen H.J., 1979). По его содержанию существенных различий между типами почв не выявлено. Так, в поверхностном слое подзолистых почв среднее содержание тербия составляет 1,01, черноземов – 0,74, лесных почв – 0,92 мг/кг (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Тербий обнаружен в тканях растений в большинстве случаев в количестве 0,1–120 мкг/кг сухой массы. Наиболее бедны тербием овощные культуры, больше его содержат луговые травы, хвощи, лишайники и мхи (Bowen H.J., 1979).

Обнаружен тербий и в организме животных и человека. По данным И.Я. Василенко (1990), коэффициент резорбции этого элемента из желудочно-кишечного тракта человека составляет $3 \cdot 10^{-4}$. Наибольшее количество тербия откладывается в скелете, печени, почках. Через 6 ч в скелете обнаружено 34 %, печени 26 %, почках 5 %. Максимальное накопление тербия в скелете отмечено на 16-е сутки – 46 %. К этому сроку его содержание в печени снизилось до 4,8 %, в почках – до 1,35 %. В мышцах и легких определялись десятые доли процента, в надпочечниках и яичниках – сотые доли процента. Тербий быстро покидает кровяное русло: через 1 ч в крови содержится 6 %, через 1 сут. – 0,26 % поступившего количества (Заликин Г.А., Тронова И.Н., 1969).

4.4.47. Титан

Лишь три технически важных металла – алюминий, железо и магний – распространены в природе больше, чем титан. Количество титана в земной коре в несколько раз превышает запасы меди, цинка, свинца, золота, серебра, платины, хрома, вольфрама, ртути, молибдена, висмута, сурьмы, никеля и олова, вместе взятых.

С.И. Венецкий, Я.Д. Розенцвейг, 1977

4.4.47.1. Химия и история открытия титана

Титан – химический элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 22 и атомной массой 47,88; легкий серебристо-белый металл. В природе встречаются пять стабильных изотопов титана: ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti и ^{50}Ti , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 7,95; 7,75; 73,45; 5,51 и 5,34 %. Кроме того, известны искусственные радиоактивные изотопы титана: ^{44}Ti , ^{45}Ti и ^{51}Ti с периодом полураспада соответственно 47 лет, 3,09 ч и 5,79 мин.

Электронная структура атома титана $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$; атомный радиус 144,8, ионный: Ti^{2+} – 80, Ti^{3+} – 69, ковалентный – 132 пм; электроотрицательность: Полингу 1,54, по Оллреду 1,32; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,15, по Клементи 4,82, по Фрезе-Фишеру 6,37 (Глазун С.Г., 1976; Эмсли Дж., 1993).

История открытия титана несколько необычна. Он впервые был открыт английским пастором Уильямом Грегором. Произошло это в 1791 г. Химия отнюдь не была профессией протестантского священника. Но иногда ему приходилось заниматься химическими операциями, потому что его светским увлечением была минералогия. Однажды он заинтересовался составом черного песка, чрезвычайно похожего по внешнему виду на порох,

смешанного с песком другого сорта, грязно-белого цвета, залежи которого обнаружил в долине Менакан, расположенной на территории его церковного прихода. Отделив черные песчинки, он провел их химический анализ. О том, насколько тщательным было это исследование, можно судить по нижеследующим цифрам, характеризующим содержание отдельных компонентов: « $40^{9/16}$ % выпадает на долю оксидов железа; $3^{1/2}$ % – содержание кремнезема; 45 % – красновато-коричневая известь; $4^{15/16}$ % – потери при анализе». В этом реестре обращает на себя внимание красновато-коричневая известь. Она, по описанию У. Грегора, растворялась в серной кислоте, образуя желтый раствор. При действии цинка, олова или железа раствор становился пурпуровым. У. Грегор написал специальную статью с изложением результатов химического анализа. Со свойственной ему скромностью он считал, что его исследование не является завершенным. Однако, его друг – минералог Д. Хавкинс убедил У. Грегора, что черный песок представляет собой новый неизвестный ранее минерал. Это мнение человека, не хуже У. Грегора разбиравшегося в минералогии, позволило последнему предположить, что черный песок содержит новое металлическое вещество. У. Грегор предложил назвать его «менакином», в честь того места, где был найден песок, а сам песок «менакономитом». Сейчас этот черный песок называется минералом ильменитом, его формула – FeNiO_3 (Венецкий С.И., Розенцвейг Я.Д., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Спустя 4 года после открытия У. Грегора, т. е. в 1795 г., немецкий химик Мартин Клапрот обнаружил новый химический элемент в другом минерале – рутине и в честь царицы эльфов Титании (германская мифология) назвал его «титаном». По другой версии название элемента происходит от титанов, могучих сыновей богини Земли – Геи (греческая мифология). В 1797 г. выяснилось, что У. Грегор и М. Клапрот открыли один и тот же элемент, и хотя У. Грегор сделал это раньше, за новым элементом утвердилось имя, данное ему М. Клапротом. Но ни У. Грегору, ни М. Клапроту не удалось получить элементарный титан. Выделенный ими белый кристаллический порошок был его двуокисью TiO_2 . Восстановить этот окисел, выделить из него чистый металл долгое время не удавалось никому из химиков. Лишь в 1823 г. английский ученый У. Волластон сообщил, что кристаллы, обнаруженные им в металлургических шлаках завода «Мертир – Тидвиль», – ни что иное, как чистый титан. А спустя 33 года известный немецкий химик Ф. Велер доказал, что и эти кристаллы были опять-таки соединением титана, на этот раз – металлоподобным карбонитридом (Венецкий С.И., Розенцвейг Я.Д., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

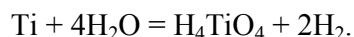
Много лет считалось, что металлический титан впервые был получен И. Берцелиусом в 1825 г. при восстановлении фтортитана калия металлическим натрием. Однако сегодня, сравнивая свойства титана и продукта, полученного И. Берцелиусом, можно утверждать, что президент Шведской Академии наук ошибался, ибо чистый титан быстро растворяется в плавиковой кислоте, а металлический титан И. Берцелиуса успешно сопротивлялся её действию. В действительности титан был впервые получен лишь в 1875 г. русским ученым Д.К. Кирилловым. Результаты этой работы опубликованы в его брошюре «Исследования над титаном». Но работа малоизвестного русского ученого осталась незамеченной (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Еще через 12 лет довольно чистый продукт – около 95 % титана – получили соотечественники И. Берцелиуса, известные химики Л. Нильсон и О. Петерсон, восстанавливавшие четыреххлористый титан металлическим натрием в стальной герметичной колбе. В 1895 г. французский химик А. Муассан, восстанавливая двуокись титана углеродом в дуговой печи и подвергая полученный материал двукратному рафинированию, получил титан, содержащий всего 2 % примесей, в основном углерода. Наконец, в 1910 г. американский химик М. Хантер, усовершенствовав способ Л. Нильсона и О. Петерсона, сумел получить несколько граммов титана чистотой около 99 %. Именно поэтому в большинстве книг приоритет получения металлического титана приписывается М. Хантеру, а не Д.К. Кириллову, Л. Нильсону или А. Муассану. Однако возможность изучать свойства чистого титана появилась лишь в 1925 г., когда нидерландские ученые А. Ван-Аркел и И. де Бур методом термической диссоциации иодида титана получили металл высокой чистоты, пластичный при низких температурах (Венецкий С.И., Розенцвейг Я.Д., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

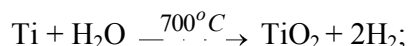
Титан – химически активный переходный элемент, в соединениях имеет степени окисления +4, реже +3 и +2. Известны многочисленные сплавы, образуемые титаном с элементами Be, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, C, As, Sb, Bi, Te, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и редкоземельными металлами. Если классифицировать сплавы титана по свойствам, то различают сплавы, характеризующиеся низкой плотностью, твердостью и высокой температурой плавления, повышенной механической и химической стойкостью. Титан входит в состав углеродистых и нержавеющей сталей и сверхтвердых сплавов. К интерметаллическим соединениям титана относятся: $TiBe_4$, $TiAl$, $TiAl_3$, $TiAl_4$, Ti_4Pb , $TiSb$, $TiSb_2$, Ti_4Bi , Ti_3Cu , Ti_2Cu_3 , $TiCu$, $TiCu_3$, Ti_3Au , $TiAu_2$, $TiZn$, $TiZn_2$, $TiCr_2$, Ti_2Cr_3 , Ti_2Mn , $TiMn_2$, $TiFe$, $TiFe_2$, $TiFe_3$, Ti_2Fe , $TiCo$, Ti_2Ni , $TiNi$, Ti_3Pt и другие. Среди важнейших тройных и четверных систем титана можно назвать: $Ti-Si-C$, $Ti-Cu-C$, $Ti-Mn-C$, $Ti-V-C$, $Ti-Al-Sn$, $Ti-Al-V$, $Ti-Al-Mn$, $Ti-Cr-C-N$, $Ti-Cr-Al-C$, $Ti-Al-Nb-Ta$.

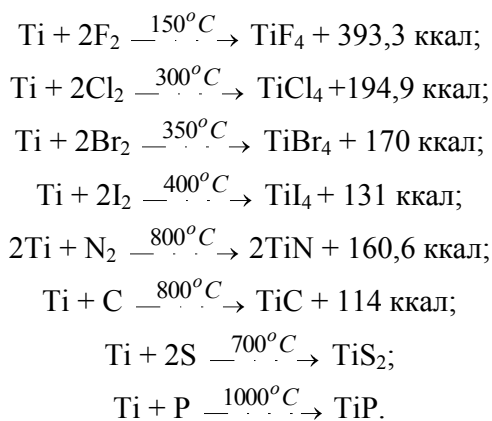
Металлический титан в компактном состоянии химически устойчив на воздухе примерно при температуре до $610^\circ C$, что объясняется наличием на его поверхности тонкой, но прочной окисной пленки, а в морской воде – до $100^\circ C$. В тонкоизмельченном состоянии при комнатной температуре титан окисляется в кислороде до TiO_4 и TiO_2 . Титан энергично взаимодействует с кислородом воздуха при температуре $1200^\circ C$ и с чистым кислородом при $600^\circ C$. С повышением температуры увеличивается сродство титана к кислороду, азоту, водороду, углероду; вследствие этого его механическая переработка осуществляется при температуре не выше $950^\circ C$. Поглощая кислород, азот или водород, металлический титан становится хрупким.

Металлический титан разлагает воду при кипячении:

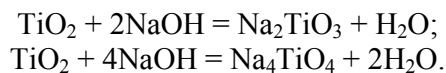


Тонкий порошок титана реагирует с водой, галогенами, серой, азотом, фосфором и углеродом:

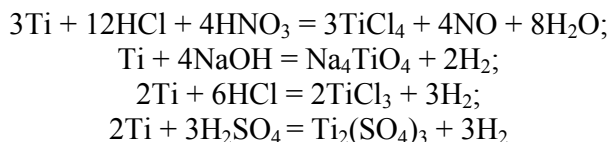




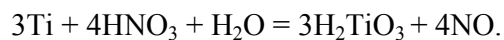
Известны силициды TiSi_2 , Ti_5Si_3 , TiSi и бориды TiB , Ti_2B_5 , и TiB_2 . При температурах 400-600°C титан поглощает водород с образованием твёрдых растворов и гидридов TiH , TiH_2 . При сплавлении TiO_2 с щелочами образуются соли титановых кислот – мета- и ортотитанаты (Na_2TiO_3 , Na_4TiO_4), а также полтитаны ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$):



Металлический титан растворяется в царской водке, расплавах щелочей и концентрированных кислотах HF , HCl и H_2SO_4 .



Под действием концентрированной азотной кислоты металлический титан превращается в метатитановую кислоту H_2TiO_3 :



Металлический титан очень медленно взаимодействует с разбавленными кислотами HCl , HNO_3 и растворами органических кислот. Он устойчив к действию хромового ангидрида, формальдегида, лимонной, молочной и стеариновой кислот (Рипан Р., Четяну И., 1972).

4.4.47.2. Биогеохимия титана

Кларк титана в земной коре равен 0,6 %, почвы – 0,46, морской воды – $1 \cdot 10^{-7}$, растений – $1 \cdot 10^{-7}$, животных – $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ % (Виноградов А.П., 1957). По распространению в земной коре титан занимает десятое место, он относится к более распространенным элементам, чем фосфор, медь, свинец, цинк и многие другие (Лукашев К.И., Петухова Н.Н., 1970).

В природе титан встречается исключительно в виде соединений (двуокиси, титанаты, силикаты, ниобаты) в различных распространенных в земной коре минералах. Известно 67 минералов титана. Важнейшими из них являются: ильменит FeTiO_3 , рутил TiO_2 , брукит TiO_2 , анатаз TiO_2 , пе-

ровскит CaTiO_3 , сфен (титанит) $\text{TiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, пирофанит MnTiO_3 , лопарит $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_3$, пирохлор $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{F}, \text{OH})$, микролит $(\text{Na}, \text{Ca}, \dots)_2(\text{Ta}, \text{Ti}, \dots)_2\text{O}_6(\text{F}, \text{OH})$, эшинит $(\text{Cl}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$, лейкоксен и титаномагнетит (Борисенко Л.Ф., 1976). В минералах титан присутствует преимущественно в четырехвалентном состоянии, в основном как главный компонент оксидов и титанатов, а также силикатов.

Титан распространен в магматических и осадочных породах (табл. 113; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Основную роль в концентрации титана играет магматизм – он накапливается в пегматитах основных пород, щелочных породах (сиенитах) и связанных с ними пегматитах.

Таблица 113. Содержание титана в магматических и осадочных породах, %

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,03-0,30	Глины	0,38-0,46
Основные	0,90-1,38	Сланцы	0,44-0,46
Средние	0,35-0,80	Песчаники	0,15-0,35
Кислые	0,12-0,34	Известняки	0,03-0,04

Согласно исследованиям Е.В. Тонконоженко и М.М. Хлюпиной (1974), в почвообразующих породах Краснодарского края содержание титана колеблется в пределах 513-9330 мг/кг. В преобладающих почвообразующих породах степного ландшафта – лессовидных суглинках и глинах – оно составляет 1349-6771 мг/кг, в аллювиальных отложениях пойм и дельт рек – 1122-5838, делювиальных и элювиальных глинах предгорий и гор – 3300-9333, в мергелях и известняках – 513-6166 мг/кг. Наибольшая неоднородность в распределении титана характерна для почвообразующих пород предгорий и гор, наименьшая – для степного ландшафта. В почвообразующих породах степной зоны и долин рек различия в содержании этого элемента во многом определяются их механическим составом. Больше его обычно в глинистых породах. В предгорьях и особенно горных ландшафтах, где почвообразующие породы весьма разнообразны, различия в распределении титана связаны не только с изменением механического состава, но в значительной степени и с более разнообразным минералогическим и химическим составами.

В гипергенно-осадочном цикле миграции титан принадлежит к слабоподвижным элементам. В процессе выветривания он мигрирует и накапливается главным образом механическим путем в форме минералов россыпей. Из первичных минералов титана возникают вторичные амфотерные минералы типа лейкоксена, ксантитана и другие промежуточные продукты разрушения ильменита. Как показали исследования А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), при растворении титансодержащих силикатов титан первоначально переходит в водный оксид, который затем превращается в анатаз или рутил. Титан также адсорбируется глинистым веществом (Лукашев К.И., Петухова Н.Н., 1970).

По данным С.Д. Bain (1976), в подзолах, сформировавшихся на ледниковых моренах, титан практически полностью находится в виде скрытокристаллического анатаза. Однако J.T. Hutton (1977) было отмечено, что он может входить и в структуру некоторых слоистых силикатов.

Хотя минералы титана – самые устойчивые в почве, совсем нерастворимых минералов не существует, и уровень содержания титана в почвенных растворах в среднем в большинстве случаев составляет 0,03 мг/л (Hutton J.T., 1977). Впрочем, растворимость титана в почвах весьма ограничена, что приводит к возрастанию его абсолютных количеств в верхних горизонтах почв в результате потери части глинистых минералов при выветривании.

Накопление титана в почвах зависит от материнской породы и от интенсивности почвообразовательного процесса. Богаче титаном почвы, образующиеся на основных породах, беднее песчаные, лессовые, болотные и известковые.

Содержание титана в поверхностном слое почв мира в большинстве случаев колеблется в пределах 0,01–1,0 % (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Согласно исследованиям А.П. Виноградова (1957), в пахотном горизонте большинства почв бывшего СССР его содержится 0,01–0,6 %. По данным К.И. Лукашева и Н.Н. Петуховой (1970), содержание титана в почвах Белоруссии колеблется в пределах 0,01–0,25 %. Наиболее высокие его концентрации выявлены в дерново-подзолистых палевых (0,20) и дерново-подзолистых суглинистых (0,18) почвах. Меньше всего титана в торфяно-болотных разностях (0,01 %). Дерново-подзолистые песчаные и аллювиально-луговые почвы содержат близкие количества этого элемента.

По профилю почв наблюдаются некоторые особенности распределения титана. Наибольшее его количество содержится в гумусовом горизонте. С глубиной содержание этого элемента убывает. Такое распределение титана соответствует изменению содержания перегнойной и илистой фракции по профилю почвы. Аккумуляция его в верхнем горизонте проявляется довольно четко и вызвана в основном действием биогенного фактора.

С.Л. Шимановичем (1964) было изучено распределение титана в различных гранулометрических фракциях почв. Было выявлено, что содержание его во фракциях 1,0–0,5 и 0,5–0,25 мм составляет 0,01–0,07 %, что связано с присутствием в этих фракциях ильменита, рутила, лейкоксена, роговой обманки и других минералов. В легких фракциях (0,25–0,10; 0,10–0,075 мм) количество титана соответственно равно 0,01–0,07 и 0,01–0,11 %. В этих фракциях он входит в состав пленок на зернах кварца и полевых шпатов в виде тонких включений рутила, содержащихся в этих же минералах. На долю связанной с минералами тяжелой фракции титана приходится 61,8–75,6 % от общего количества его в природе.

По данным К.И. Лукашева и Н.Н. Петуховой (1970), во фракциях легче 0,01 мм больше всего обогащены титаном почвенные агрегаты размером 0,005–0,001 мм, в которых наибольшие количества элемента характерны для дерново-подзолистых песчаных почв на флювиогляциальных песках (0,73 %), а наименьшие – для дерново-подзолистых супесчаных (0,67 %) и аллювиально-луговых (0,59 %) почв. Во фракции 0,01–0,005 мм титана содержится: в аллювиально-луговых – 0,57 %, дерново-подзолистых песчаных и супесчаных – 0,52, дерново-подзолистых палевых – 0,40 %. Во

фракциях мельче 0,001 мм рудные минералы указанными выше авторами не обнаружены. По их мнению, вероятно вхождение титана в решетку глинистых минералов. Во фракции мельче 0,001 мм наибольшие количества его выявлены в дерново-подзолистых песчаных почвах (0,66 %), затем в порядке уменьшения в дерново-подзолистых супесчаных (0,57), палевых (0,54) и аллювиально-луговых (0,47 %). Отмечается количественная взаимосвязь элемента в глинистых фракциях с алюминием.

Содержание титана в пахотном слое почв Краснодарского края приближается к кларку – 4500 мг/кг. При этом самым низким его содержанием при сравнительно равномерном распределении отличаются черноземы среднегумусные предгорно-степной зоны (3300 мг/кг). Мало титана и в лёссовидных породах, на которых развиваются эти черноземы. Больше титана содержат слитые черноземы (6160 мг/кг). Выщелоченные и слабогумусные черноземы степной зоны края содержат этого элемента соответственно 3600 и 3900 мг/кг. Выветривание и почвообразование сопровождаются некоторым перераспределением различных химических элементов в ландшафте. Вхождение титана в состав устойчивых к выветриванию минералов, относительно низкая подвижность его соединений приводят к тому, что при наличии прямой зависимости содержания его в почвах от количества в почвообразующих породах, содержание титана в почвах довольно равномерное. Так, образование горно-луговых и перегнойно-карбонатных почв на мергелях и известняках сопровождается заметной потерей карбонатов. Поскольку при этом не происходит пропорционального выщелачивания соединений титана, они накапливаются в верхнем слое почв. Поэтому по содержанию титана в гумусово-аккумулятивном горизонте эти почвы мало отличаются от других почв горной зоны. Указанную закономерность подтверждают и приведенные ранее данные о более широких колебаниях содержания титана в почвообразующих породах, особенно в горной зоне, чем в почвах. Накопления этого элемента в верхней части гумусово-аккумулятивного горизонта или резкого изменения по профилю почвы обычно не наблюдается (Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1974).

Е.В. Тонконоженко и М.И. Хлюпина (1974) на основании результатов своих исследований составили картограмму содержания валового титана в пахотном 0-25 см слое почв Краснодарского края (рис. 124).

В первую группу с наиболее высоким средним содержанием титана (>5500 мг/кг) отнесены каштановые почвы, черноземы малогумусные карбонатные, горно-луговые почвы. Во вторую группу (4500-5500 мг/кг) вошли солонцы луговые, серые лесостепные, черноземы малогумусные выщелоченные. В третью, наиболее обширную группу (3500-4500 мг/кг) отнесены черноземы слитые перегнойно-карбонатные, бурые горно-лесные, перегнойно-глеевые, аллювиально-луговые, лугово-черноземные почвы, черноземы среднегумусные. В четвертую (< 3500 мг/кг) отнесены луговые солончаковые почвы и черноземы среднегумусные.

Первое сообщение о содержании титана в растениях, принадлежащих к семейству злаков, сделал в 1881 г. Ф. Сальм-Горстмар (Salm-Horstmar F., 1881). А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989), обобщив результаты собственных исследований и литературные данные, отметили, что содержание

этого элемента в растениях изменяется в пределах 0,15-80 мг/кг сухой массы. Больше титана содержится в растениях, принадлежащих к семейству бобовых, меньше – в овощных культурах. Промежуточное положение между ними занимают растения семейства злаков. Концентраторами этого элемента являются диатомовые водоросли. По данным А. Wallace, G.V. Alexander и F.M. Chaudhry (1977), содержание титана у этих низших растений колеблется от 15 до 1500 мг/кг. Ввиду того, что содержание титана в большинстве водных растений выше, чем в природных водах, В.И. Вернадский (1937) писал: «Организмы... как бы выкачивают атомы титана из водных растворов и вводят их в метаболизм химических элементов в живом веществе».

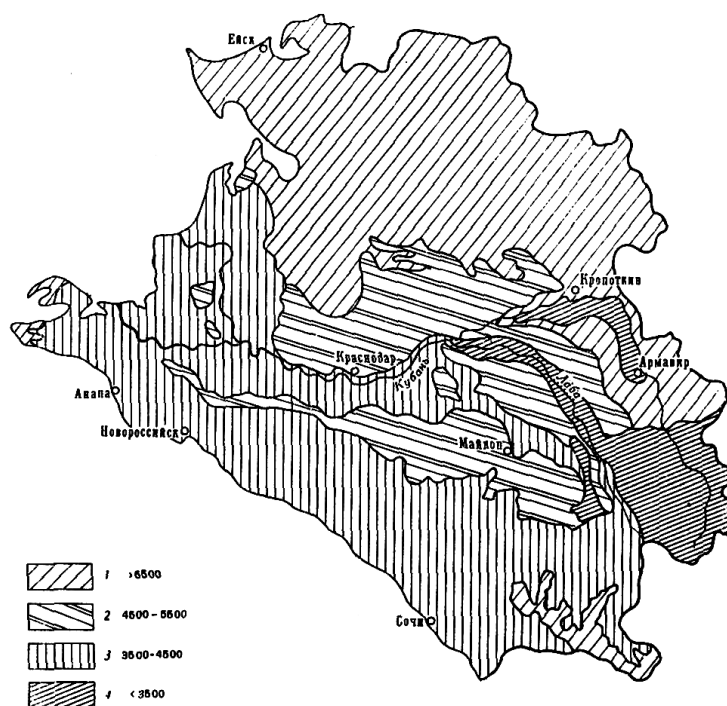


Рис. 124. Картограмма содержания валового титана в почвах Краснодарского края

В золе надземной массы растений титана меньше, чем в почве; в золе корней его столько же или немного больше, чем в почве (табл. 114; Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1974).

Коэффициент биологического поглощения, вычисленный из соотношения титана в золе надземной массы растений к содержанию в почвах, как правило, меньше единицы. В то же время общее количество атомов титана, участвующих в биологическом круговороте (система почва–растение–почва), в среднем больше, чем многих других микроэлементов. С урожаем различных растений выносятся 75-2700 г/га титана. Больше его отщущается с урожаем риса, люцерны, клеверины, мало – с урожаем озимой пшеницы, табака, кукурузы.

Таблица 114. Содержание титана в почве и золе растений, мг/кг

Культура	Содержание в почве	Содержание в растениях			
		семена	листья	стебли	корни
Подсолнечник	2800	340	690	340	3020
Табак	4000	–	1660	1020	4000
Рис	3700	110	930	830	1700
Кукуруза	2800	380	790	640	2500
Пшеница	5200	180	180	180	1860
Клевер	3800	–	110	130	4200
Люцерна	5200	–	2090	680	2300
Горох	4000	950	1260	1950	–

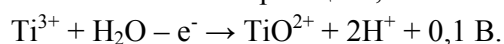
По мнению В.И. Вернадского (1937), «концентрация титана в организмах ясно указывает, что титан нужен для организмов, должен иметь определенно жизненно важные функции». Двух-, трех- и четырехвалентные ионы титана легко переходят друг в друга по схеме $Ti^{2+} \rightleftharpoons Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+}$. Особый интерес представляют соединения Ti^{3+} , для которых в зависимости от условий среды наблюдается как понижение, так и повышение валентности. Вследствие этого возможно участие соединений титана в разнообразных окислительно-восстановительных реакциях в организме.

Титан принимает участие в синтезе хлорофилла и фотосинтезе. Согласно имеющимся данным, в переносе электронов в клетках участвуют многие металлопротеиды в соединении с разными группами липидов. Среди поливалентных металлов повышенное содержание в липидах растительных клеток установлено для титана, никеля, железа, марганца и меди. Последние три элемента играют большую роль в процессе фотосинтеза. Можно допустить поэтому, что и титан и никель также должны играть в этом процессе важную роль (Школьник М.Я., 1974).

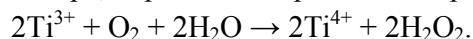
H.D. Chapman (1972) описывает важную каталитическую функцию титана при фиксации азота симбиотическими микроорганизмами и при фотоокислении соединений азота у высших растений. T. Baum (1939) приводит данные о положительном влиянии этого элемента на развитие азотобактера. Аналогичные данные в отношении влияния титана на развитие клубеньковых бактерий приводит J. Matsura (1940). В этом свете представляет интерес также установленная в условиях модельного опыта М.С. Вольпиным и В.Б. Шуром (1967) возможность восстановления азота в растворах в присутствии соединений некоторых переходных металлов, в т. ч. и титана, а также открытие комплексов титана и железа с молекулярным азотом, в которых азот способен к дальнейшему восстановлению, и открытие процесса восстановления азота под действием титана (Ti^{3+}) и хрома (Cr^{2+}) до гидразина и аммиака в присутствии соединений молибдена. И хотя между сложной ферментативной системой и сравнительно простыми модельными системами существуют значительные различия, однако приведенные факты, по мнению М.Я. Школьника (1974), говорят о больших возможностях, заложенных в титане как сильном восстановителе, которые, возможно, находят применение в растительном организме в процессах восстановления соединений азота и углерода.

В.Г. Страхов (1981) установил положительное влияние титана на интенсивность циклического и нециклического фотофосфорилирования в листьях растений. Под воздействием этого элемента также ускоряются процессы фотовосстановления, т. е. реакции переноса электрона по электрон-транспортной цепи. Все это приводит к большему накоплению в листьях восстановленных интермедиатов и макроэргических фосфатов, что в свою очередь благотворно влияет на продуктивность растений.

Представляют интерес исследования О.К. Добролюбского (1961) по изучению воздействия титана на биохимические процессы в винограде. Как следует из его данных, под воздействием этого элемента на 26-27 % повышалась масса 100 ягод, на 1,8-1,9 % возрастала сахаристость. Кроме того, некорневая подкормка растений титаном снижала кислотность и ускоряла созревание ягод. Хорошее представление о степени зрелости винограда дает глюкоацетиметрический показатель, представляющий собой отношение сахаристости ягод к титруемой кислотности: чем выше этот показатель, тем ягоды спелее. Из полученных им данных видно, что титан увеличивал значение глюкоацетиметрического показателя на 19-31 %. Такое положительное влияние этого элемента автор объясняет возможностью участия соединения Ti^{3+} в различных окислительно-восстановительных реакциях, в частности:



Значение окислительно-восстановительного потенциала Eh (+0,1 В) этой системы является функцией окисленной и восстановленной форм данного вещества. Как подчеркивает О.К. Добролюбский (1961), соединения Ti^{3+} являются типичными аутооксидаторами, причем их способность вызывать окисление кислородом воздуха столь велика, что даже вода может играть роль акцептора, переходя в перекись водорода:



В действительности автор отмечает значительное повышение окислительно-восстановительного потенциала и снижение значения рН листьев и ягод винограда под воздействием титана. Изменения Eh тесно связаны с интенсивностью окислительно-восстановительных реакций, а также зависят от ионной силы раствора, присутствия комплексобразующих веществ и значения рН. Кислородно-водородное равновесие клетки может быть охарактеризовано окислительно-восстановительным показателем:

$$rH = \frac{Eh}{0,029} + pH$$

Чем выше значения rH, тем выше окислительная способность данной системы. Как видно из результатов исследований О.К. Добролюбского (1961), под влиянием титана аналогично Eh происходит рост значения rH в листьях и падение этого значения в ягодах. Как отмечает автор, изменения значений Eh, rH и рН под воздействием титана сопровождаются увеличением активности таких ферментов, как каталаза, аскорбиноксидаза, полифенолоксидаза, пероксидаза и инвертаза. Все это ведет к накоплению в листьях хлорофилла и сахаров.

Необходимо отметить, что положительное влияние титана на физиолого-биохимические процессы отмечается при его содержании в растениях в пределах 0,15-50 мг/кг сухой массы. При значительном поступлении ти-

тана в растение наблюдается его отрицательное влияние на жизнедеятельность растительного организма. Так, А. Wallace, G.V. Alexander и F.M. Chaudhry (1977) при содержании титана в листьях фасоли свыше 200 мг/кг сухой массы наблюдали симптомы его токсичности: хлороз и появление на листовых пластинках некротических точек.

Титан безвреден для людей и животных. Г.И. Николаевым (1982) описан случай, когда один человек принял внутрь почти 0,5 кг TiO_2 без каких-либо серьезных последствий. Из животных продуктов титаном особенно богаты сливочное масло, свинина и креветки (соответственно 2,49; 1,84 и 0,88 мкг/г), а из растительных продуктов – кукурузное масло (0,838 мкг/г), пшеничная мука (0,41-0,998 мкг/г), салат-латук (1,76-2,42 мкг/г) и черный перец (15,84 мкг/г). С пищей человек ежедневно употребляет 0,86 мг титана (Tipton J.H., Stewart P.L., 1966).

Н.А. Schroeder, D.V. Frost и J.J. Balassa (1970) считают, что титан не является необходимым элементом для организма, хотя допускают, что он может быть причастен к синтезу ферментов желчи. Этот элемент играет роль регулятора окисления некоторых тиоловых соединений в сульфоновые кислоты (Москалева Ю.И. 1985). Добавление сульфата титана к суточному рациону доноров ускоряет регенерацию белков сыворотки крови и способствует увеличению числа эритроцитов. $TiCl_4$ в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль угнетает каталазу крови (Коломийцева М.Г., Габович Р.Д., 1970).

Титан накапливается преимущественно в эпителиальных образованиях (рогах, волосах, перьях, поверхностных слоях кожи, хрусталике глаз), что, по мнению А.И. Войнара (1960) и Ю.И. Москалева (1985), является следствием необходимости этого элемента для построения эпителиальной ткани. Этот элемент наряду с кремнием, ванадием, марганцем, железом и медью активно участвует в перестройке костного регенерата (Скоблик А.П., Белоус А.М., 1968). Органические производные титана возбуждают центральную нервную систему, дыхание, сердечно-сосудистую систему, стимулируют ферментативную активность и гемопоэз (Коломийцева М.Г., Габович Р.Д., 1970).

4.4.48. Торий

Торий – один из немногих радиоактивных элементов, открытых задолго до появления самого понятия «радиоактивность». Любопытно, что название этого элемента появилось на тридцать лет раньше, чем он был в действительности открыт.

И.Г. Минеева, Д.А. Минеев, 1977

В ноосфере торий используется слабо, но после освоения руд тория в качестве ядерного горючего его добыча, вероятно, сильно повысится.

А.И. Перельман, 1989

4.4.48.1. Химия и история открытия тория

Торий – радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 90 и атомной массой 232,038; относится к актиноидам, серебристо-белый пластичный металл. Природ-

ный торий практически состоит из одного долгоживущего изотопа ^{232}Th – родоначальника одного из радиоактивных рядов – с периодом полураспада $1,39 \cdot 10^{10}$ лет (содержание изотопа ^{228}Th , находящегося с ним в равновесии, ничтожно – $1,37 \cdot 10^{-8}$ %) и четырех короткоживущих изотопов, два из которых относятся к радиоактивному ряду урана–радия: ^{234}Th ($T_{1/2}=24,1$ сут.) и ^{230}Th ($T_{1/2}=8,0 \cdot 10^4$ лет), остальные – к ряду актиния: ^{231}Th ($T_{1/2}=25,6$ ч) и ^{227}Th ($T_{1/2}=18,17$ сут.). Из искусственно полученных изотопов наиболее устойчив ^{229}Th ($T_{1/2}=7340$ лет).

Электронная структура атома тория: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$; атомный радиус 179,8, ионный: Th^{3+} – 101, Th^{4+} – 99 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,3, по Оллреду 1,11; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 1,95 (Эмсли Дж., 1993).

В 1815 г., анализируя редкий минерал, найденный в округе Фалюн (Швеция), И.Я. Берцелиус обнаружил в нем окись нового элемента. Этот элемент был назван торием в честь всемогущего древнескандинавского божества Тора. (По преданию, Тор был коллегой Марса и Юпитера одновременно – богом войны, грома и молнии). Однако знаменитый шведский химик поспешил, т. к. никакого тория, никакого нового элемента он в 1815 г. не нашел. Прошло 10 лет, прежде чем И.Я. Берцелиус обнаружил свою ошибку: вещество, которое он считал окисью тория, на самом деле оказалось фосфатом уже известного иттрия. Годом позже Ф. Велер упомянул об открытии нового элемента в норвежском редком минерале, теперь известном под названием «пирохлор». Для Ф. Велера это наблюдение оказалось мимолетным, и, как потом выяснилось, напрасно. Тем временем Г. Эсмарк нашел на острове Левен (близ берегов Норвегии) тяжелый черный минерал. Образец этого минерала ученый послал И.Я. Берцелиусу, который провел тщательный химический анализ и в 1828 г. сообщил о выделении из минерала силиката нового элемента. Тут-то и пригодилось старое название «торий». Минерал же, послуживший источником тория–2, получил от И.Я. Берцелиуса название «торит». Получить чистый металлический торий И.Я. Берцелиусу не удалось. Это сделал известный шведский химик Л.Ф. Нильсон в 1882 г. Следующее важное событие в истории тория произошло в 1898 г., когда независимо друг от друга и практически одновременно Мария Склодовская-Кюри и немецкий ученый Герберт Шмидт обнаружили, что этот элемент радиоактивен. Именно радиоактивность – основная причина нынешнего повышенного интереса к торию (Минеева И.Г., Минеев Д.А., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Хотя торий относится к семейству актиноидов, однако по некоторым свойствам он близок также к элементам второй подгруппы IV группы периодической системы Д.И. Менделеева – титану, цирконию и гафнию. В большинстве соединений торий имеет степень окисления +4. На воздухе при комнатной температуре торий окисляется незначительно, покрываясь защитной пленкой черного цвета; при температуре выше 400°C быстро окисляется с образованием ThO_2 – единственного окисла, который плавится при 3200°C и обладает высокой химической устойчивостью. Получают ThO_2 термическим разложением нитрата, оксалата или гидроокиси тория. С водородом при температурах выше 200°C торий реагирует с образованием порошкооб-

разных гидридов ThH_2 , ThH_3 и другого состава. В вакууме при температуре 700-800°C из тория можно удалить весь водород. При нагревании в азоте выше 800°C образуются нитриды ThN и Th_2N_3 , которые разлагаются водой с выделением аммиака. С углеродом образует два карбида – ThC и ThC_2 ; они разлагаются водой с выделением метана и ацетилена. Сульфиды ThS , Th_2S_3 , Th_7S_{12} , ThS_2 могут быть получены при нагревании металла с парами серы (600-800°C). Торий реагирует с фтором при комнатной температуре, с остальными галогенами – при нагревании, с образованием галогенидов типа ThX_4 (где X – галоген). Наиболее важное промышленное значение из галогенидов имеют фторид ThF_4 и хлорид ThCl_4 . Фторид получают действием HF на ThO_2 при повышенных температурах; хлорид – хлорированием смеси ThO_2 с углем при повышенных температурах. Фторид малорастворим в воде и минеральных кислотах; хлорид, бромид и иодид – гигроскопичны и хорошо растворимы в воде. Для всех галогенидов известны кристаллогидраты, выделяемые кристаллизацией из водных растворов.

Компактный торий при температурах до 100°C медленно корродирует в воде, покрываясь защитной окисной пленкой; выше 200°C активно реагирует с водой с образованием ThO_2 и выделением водорода. Торий на холоде медленно реагирует с азотной, серной и плавиковой кислотами, легко растворяется в соляной кислоте и царской водке. Соли тория образуются в виде кристаллогидратов, их растворимость в воде различна: хорошо растворимы нитраты $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; труднорастворимы сульфаты $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, основной карбонат $\text{ThOCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, фосфаты $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; практически нерастворим в воде оксалат $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворы щелочей слабо действуют на торий. Гидроокись $\text{Th}(\text{OH})_4$ осаждается из солей тория в интервале $\text{pH}=3,5-3,6$ в виде аморфного осадка. Для ионов Th^{4+} в водных растворах характерна ярко выраженная способность к образованию комплексных соединений и двойных солей (Зеликман А.Н., 1977).

4.4.48.2. Биогеохимия тория

Кларк тория земной коры равен $1 \cdot 10^{-3} \%$, почвы – $6 \cdot 10^{-4}$, морской воды – $4 \cdot 10^{-8}$, растений – $6 \cdot 10^{-4}$, животных – $1 \cdot 10^{-7} \%$; талассофильность – $1 \cdot 10^{-6}$ (Виноградов А.П., 1957; Перельман А.И., 1989). Это характерный элемент гранитной и осадочной оболочек земной коры, в которых его кларки близки; меньше тория в основных породах и еще меньше в ультраосновных (табл. 115; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Торий – сравнительно слабый мигрант, в основном он участвует в магматических и высокотемпературных гидротермальных процессах, накапливаясь в гранитоидах, щелочных породах, пегматитах, некоторых гидротермальных рудах. Способность к концентрации у этого элемента слабая, известно лишь 12 его минералов. Важнейшие из них торинит ThO_2 и торит ThSiO_4 . Характерны изоморфные примеси Th^{4+} в уранините, цирконе, апатите, ортите, монаците и других магматических минералах. Торий – слабый мигрант в биосфере, его мало в живом веществе и водах. Важная геохимическая роль тория в земной коре связана с его радиоактивностью: выделение тепла, образование различных продуктов радиоактивного распада, вплоть до «ториевого свинца» и гелия (Перельман А.И., 1989).

Таблица 115. Содержание тория в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,004–0,005	Глины	9,6–12,0
Основные	1–4	Сланцы	12
Средние	7–14	Песчаники	1,7–3,8
Кислые	10–23	Известняки	1,7–2,9

В глобальном масштабе содержание тория в почвах изменяется от 3,4 до 10,5 мг/кг, при этом максимум на кривой его распределения приходится на интервал 4,2–6,1 мг/кг. Содержание этого элемента в почвах Русской равнины колеблется в пределах одного порядка от $2,3 \cdot 10^{-4}$ до $14 \cdot 10^{-4}$ %, т. е. несколько ниже, чем, например, концентрация тория в глинистых осадках Русской платформы. Полученные А.П. Виноградовым (1957) результаты свидетельствуют о сравнительно небольших вариациях содержания этого элемента по типам почв (табл. 116).

Таблица 116. Содержание тория в поверхностном слое различных почв Русской равнины, $1 \cdot 10^{-3}$ %

Почва	Содержание	Почва	Содержание
Серая лесная	0,6–1,2	Чернозем выщелоченный	0,47–0,56
Буряя лесная	0,22–0,32	Краснозем	1,21–6,5

Торий прочно сорбируется почвой и слабо мигрирует по почвенному профилю. Соединения этого элемента осаждаются в виде гидроксидов. Последнее наиболее интенсивно происходит в кислых почвах (Ищенко Г.С., Бутник А.С., Растопчина В.А., 1990). Почвы, образовавшиеся на изверженных породах, содержат максимум этого элемента в нижних горизонтах, в подстилающей породе. Почвы, образовавшиеся на карбонатных породах, имеют максимум тория в верхних горизонтах (Виноградов А.П., 1957).

Передвижение тория по профилю почвы может явиться следствием механического переноса частиц почвы, на котором он сорбировался, а также в виде карбонатных комплексных соединений, образование которых возможно в богатых карбонатных почвах (Ищенко Г.С., Бутник А.С., Растопчина В.А., 1990).

В.Ф. Брендаков, С.В. Иохельсон и В.Н. Чуркин (1967) провели радиометрические исследования на территории Большого и Малого Кавказа. Из полученных ими данных видно, что почвы одного и того же типа по содержанию тория могут различаться в 4–5 раз (табл. 117).

Ясно выраженной корреляции между типами почв и концентрацией в них тория авторами не отмечено. Рассмотрение природной радиоактивности почв дает представление о степени изменчивости и порядке величин концентрации естественных радиоактивных элементов. Так, например, содержание то-

рия в верхнем слое почв Кавказа колеблется в пределах от 3 до $16,3 \cdot 10^{-6}$ г/г. Для сопоставления укажем, что колебания концентраций тория в почвах Русской платформы и Крыма составляют $2,3-14 \cdot 10^{-6}$ г/г (Виноградов А.П., 1957).

Таблица 117. **Содержание тория в верхнем слое почв Кавказа, 10^{-6} г/г**

Тип почвы	Районы распространения	Содержание	
		интервал	среднее
Черноземы: а) степной зоны б) лесостепей	Степная и предгорная части Северного Кавказа в бассейнах рек Дона и Кубани	4,5–13,5	10,3
		5,9–12,6	10,0
Каштановые	Бассейн р. Куры, побережье Каспийского моря	4,0–11,8	7,3
Сероземы	Азербайджан, Кура-Араксинская низменность	4,3–11,9	6,6
Желтоземы	Районы г. Поти и г. Сухуми	3,0–16,3	7,8
Красноземы	Район г. Батуми	6,6–7,1	6,8
Бурые	Восточная часть Азербайджана	5,9–11,4	8,0
Пойменно-луговые	Долина рек Кубани, Терека	6,5–15,4	10,2
Горно-лесные	Большой и Малый Кавказ	5,0–14,4	8,5
Горно-луговые	Грузия, Нагорный Карабах	4,3–10,2	7,9
Горно-степные	Нагорный Карабах, Дагестан	3,0–9,5	7,2
Известково-мергелистые (карбонатные черноземы)	Район г. Новороссийска, Таманский п-ов	5,4–7,7	6,8

На основании анализа своих данных В.Ф. Брендаков, С.В. Иохельсон и В.Н. Чуркин (1967) составили картосхему содержания тория в почвах Большого и Малого Кавказа (рис. 125). Несмотря на известную условность проведения изолиний, эта карта позволяет наглядно представить величину концентрации и характер распределения тория в верхнем слое почв. Из карты распределения тория видно, что минимальные концентрации этого элемента отмечаются в сероземах Кура-Араксинской низменности в районе Кировабада – $3,3-5,9 \cdot 10^{-6}$ г/г. Максимальные концентрации тория зафиксированы в пойменно-луговых почвах р. Терека, в горно-луговых почвах высокогорной части Большого Кавказа и в черноземах Прикумской низменности.

Торий – составная часть многих растительных и животных организмов. Содержание тория в надземной растительности изменяется от 8 до 1300 мкг/г (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989), у овощных культур – в пределах 5-20 мкг/кг сухой массы (Bowen H.J., 1979).

Естественные радиоактивные изотопы, в т. ч. и торий, являются источником многих энергетических процессов и имеют большое значение в жизни биосферы. Биологическая роль тория до сих пор не выяснена. Как указывает А.А. Дробков (1952; 1958), малые дозы урана, радия и тория положительно воздействуют на развитие растений. С другой стороны, при концентрации тория от 10^{-2} до 10^{-3} % в питательной среде, наблюдается отмирание точек роста и органов плодоношения (Рубцов Д.М., 1966).

Коэффициент накопления тория, т. е. отношение его концентрации в организме к концентрации в окружающей среде, в морском планктоне – 1250, в донных водорослях – 10, в мягких тканях беспозвоночных –

50-300, рыб – 100. В пресноводных моллюсках (*Unio mancus*) его концентрация колеблется от $3 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %, в морских животных от $3 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ %. Торий накапливается главным образом в печени и селезенке, а также в костном мозге, лимфатических железах и надпочечниках; плохо всасывается из желудочно-кишечного тракта.

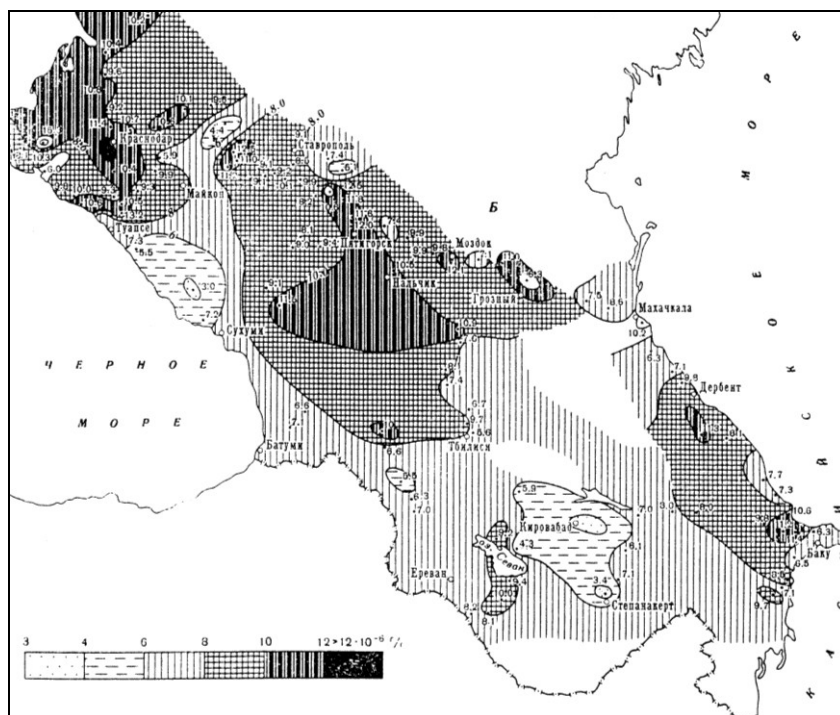


Рис. 125. Картосхема содержания тория в верхнем слое почв Кавказа

У человека суточное поступление тория с продуктами питания и водой составляет 3 мкг; выводится из организма с мочой и калом – 0,1 и 2,9 мкг соответственно. Торий – малотоксичен, однако как природный радиоактивный элемент вносит свой вклад в естественный фон облучения организмов (Поликарпов Г.Г., 1975).

Н.Ю. Тарасенко (1963) отмечал, что «...торий и его продукты распада при поступлении в организм вызывают ряд патологических изменений. Введение больших доз тория вызывает гибель животных в ранние сроки (через несколько часов или дней) без развития типичной картины лучевого поражения, и, по-видимому, обусловлено действием тяжелого металла. При воздействии меньших доз тория заболевание развивается в более поздние сроки, при этом наблюдаются явления и симптомы, аналогичные действию малых доз других радиоактивных веществ и свойственные хронической лучевой болезни».

Прямых данных о скорости выведения тория из скелета человека нет, однако полагают, что по аналогии с плутонием, близким торию по химическим свойствам, он равен 60 годам (Павловская Н.А., Зельцер М.Р., 1981).

Общее содержание тория в золе кости оценивается равным 30 мкг. Если исключить возможную дополнительную долю поступления путем ингаляции, то

кратность накопления тория в организме человека составляет 10-15, если принять, что доля отложения тория в скелете равна 0,7. Однако вследствие плохого всасывания тория из желудочно-кишечного тракта в действительности она значительно выше. Данные о величине всасывания органически связанной формы тория, поступающего с пищей через желудочно-кишечный тракт человека, отсутствуют. Если принять, что она составляет не $2 \cdot 10^{-4}$, а $4 \cdot 10^{-4}$, тогда ожидаемая кратность накопления тория в скелете человека будет равна не 15, а ~35600, а период выведения его из скелета ~68 лет (Москалев Ю.И., 1985).

После поступления в организм растворимого некомплексного соединения тория более 60 % его связывается с органическими веществами кости (коллаген, альбумины, глобулины, гликозаминогликаны) и с течением времени фракция тория увеличивается до 80 %. При введении прочного комплексного соединения тория с ЭДТА даже в ранние сроки (через 10 сут.) более 80 % тория депонируется в органической части кости. Наибольшая концентрация тория наблюдается в гликозаминогликанах, альбуминах и глобулинах. Преимущественное связывание тория в костной ткани с гликозаминогликанами обусловлено замещением иона водорода в карбоксильных группах и гликопротеидов (Павловская Н.А., Зельцер М.Р., 1981). Прочность связи тория, как и других актиноидов, с белками находится в следующей последовательности: костный сиалопротеин > хондроитинсульфатпротеин > гликопротеин > цетилпиридин > коллаген > трансферрин. Эти данные объясняют возможность перехода тория из трансферрина в костные гликопротеиды. Средние концентрации ^{232}Th , ^{230}Th и ^{228}Th в золе зубов людей в Российской Федерации независимо от возраста составляют 0,05; 0,05 и 0,12 мБк·г соответственно. При поступлении в ионной форме в печени торий находится преимущественно во фракциях, содержащих нуклеиновые кислоты и остаточные белки. Химические свойства вводимого соединения тория влияют на его распределение в печени. При введении комплекса Th–ЭДТА относительное содержание тория в ДНК увеличивается, а в РНК – заметно снижается. Отношение содержания тория в ДНК к количеству его в РНК после введения некомплексных соединений равно 0,4-0,9, а при введении комплекса Th–ЭДТА это отношение заметно возрастает (Павловская Н.А., Зельцер М.Р., 1981).

4.4.49. Тулий

Несмотря на минимальную распространенность, тулий нашел практическое применение раньше, чем многие более распространенные лантаноиды. Известно, например, что микропримеси тулия вводят в полупроводниковые материалы (в частности, в арсенид галлия) и в материалы для лазеров. Но, как это не странно, важнее, чем природный стабильный тулий (изотоп ^{169}Tm), для нас оказался радиоактивный тулий-170.

В.В. Станцо, 1977

4.4.49.1. Химия и история открытия тулия

Тулий – химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 69 и атомной массой 168,9342; относится к лантаноидам. Природный тулий состоит из одного стабильного изотопа ^{169}Tm .

Известны радиоактивные изотопы тулия с массовыми числами 153-168, 170-176. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{162}Tm , ^{166}Tm , ^{167}Tm , ^{170}Tm , ^{171}Tm , ^{172}Tm , ^{173}Tm и ^{175}Tm , имеющих период полураспада соответственно 21,7 мин, 7,7 ч, 9,24 сут., 128,6 сут., 1,92 г., 63,6 ч, 8,24 ч и 15,2 мин (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома тулия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{13} 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 176,4, ковалентный – 156, ионный: Tm^{3+} – 87, Tm^{4+} – 94 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,25, по Оллреду 1,11; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 8,58, по Фрезе-Фишеру 11,8 (Эмсли Дж., 1993).

Тулий открыт в 1879 г. П.Т. Клеве (Упсала, Швеция). Сначала он нашел новые спектральные линии, а затем первым выделил из гадолинита бледно-зеленую окись элемента № 69. Назван в честь Thule – так во времена Римской империи называли Скандинавию, север Европы.

Тулий – серебристый металл, наиболее редкий из семейства редкоземельных. Медленно окисляется на воздухе, реагирует с водой. Тулий – тугоплавкий и термостойкий металл. По тугоплавкости он второй среди лантаноидов: температура его плавления 1550-1600°C. Лишь лютетию уступает он и по температуре кипения. Наибольшее народнохозяйственное значение имеет радиоактивный изотоп ^{170}Tm , который образуется в атомных реакторах при облучении нейтронами природного тулия. Применяется как источник радиации в портативном рентгеновском оборудовании (Станцо В.В., 1977).

4.4.49.2. Биогеохимия тулия

Кларк тулия земной коры равен $0,48 \cdot 10^{-4} \%$. По содержанию тулия каких-либо заметных различий между магматическими и осадочными горными породами не обнаружено (табл. 118; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Более подробные сведения по содержанию этого элемента в породах земной коры и других природных объектах представлены в таблице 119 (Балашов Ю.А., 1976).

Таблица 118. Содержание тулия в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–0,9	Глины	0,2–0,6
Основные	0,2–0,6	Сланцы	0,6
Средние	0,6	Песчаники	0,3
Кислые	0,3–0,7	Известняки	0,04–0,16

Кларк тулия почв, по данным J.C. Laul, W.C. Weimer и L.A. Rancitelli (1979), равен 0,4 мг/кг; по расчетам А.М. Уре и J.R. Вагон (1978), эта величина в два раза меньше – 0,2 мг/кг, а по Н.Д. Bowen (1979) – 0,6 мг/кг.

Тулий обнаружен в низших и высших растениях. Содержание его в растениях в большинстве случаев находится в диапазоне 1-70 мкг/кг сухой массы. Наибольшие количества этого элемента накапливают луговые злаковые растения, мхи, лишайники, меньшее количество тулия содержат овощные культуры (Bowen H.J., 1979).

Таблица 119. Среднее содержание тулия в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты (бронзито- и гиперстеновые)	0,036	Толейты островных дуг	0,37
Силикатная фаза хондритов	0,045	Толейты континентальные	0,36
Лерцолиты всех районов	0,1	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	0,37
Эклогиты	0,25	Щелочные базальты	0,4
Толейты океанические	0,5	Кимберлиты	0,27
Толейты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	0,55	Базальты континентальные	0,42
Толейты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	0,4	Андезиты островных дуг	0,31
Глины платформ	0,45	Дацииты островных дуг	0,4
Пески платформ	0,2	Риолиты	0,72
Карбонаты платформ	0,1	«Средние» породы с $SiO_2 < 60\%$	0,5
Глины геосинклинали	0,42	Гранитоиды с 60-70 % SiO_2	0,54
Пески геосинклинали	0,25	Граниты с $SiO_2 > 70\%$	0,74
Карбонаты геосинклинали	0,1	Сланцы докембрия	0,38
Осадочные породы платформ	0,27	Морская вода периферии океана	2,5
Граувакки и метапесчаники докембрия	0,28	Морская вода открытого океана	1,57

*Данные по морской воде в п.10-7 г/т

Обмен тулия в организме животных и человека исследован недостаточно. По данным И.Я. Василенко (1990), коэффициент резорбции из желудочно-кишечного тракта человека $3 \cdot 10^{-4}$. Максимальное содержание ^{170}Tm в скелете крыс составляет 64,1 %, в печени и выделениях с калом 6,4 % всосавшегося в организме.

4.4.50. Уран

Трудно привести другой пример химического элемента, который столь долго был обделен вниманием, а затем «в один прекрасный день» удивил всех и заставил уважать себя по-настоящему. Таков уран, занимающий девяносто вторую клетку в таблице Д.И. Менделеева.

Д.Н. Трифонов, В.Д. Трифонов, 1980

Уран занимает в современной жизни особое место. Главный элемент атомной энергетики и сырье для получения другого главного энергетического элемента – плутония, он причастен ко многим большим открытиям XX в. Уран оказал серьезное влияние и на многие аспекты нашего бытия, далекие от науки, в частности на международную политику. Этот элемент заслуживает особого внимания...

В.И. Кузнецов, 1977

4.4.50.1. Химия и история открытия урана

Уран – радиоактивный химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 92 и атомной массой 238,029; относится к семейству актиноидов. Природный уран состоит из

смеси трех изотопов: ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U относительная распространенность и период полураспада которых на Земле составляет соответственно 0,005 %, 0,720 %, 99,275 % и $4,48 \cdot 10^5$ лет, $7,13 \cdot 10^8$ лет, $4,51 \cdot 10^9$ лет. Кроме того, известны искусственные радиоактивные изотопы: ^{230}U , ^{231}U , ^{232}U , ^{233}U , ^{236}U , ^{237}U , ^{239}U и ^{240}U , имеющие период полураспада соответственно 20,8 сут., 4,2 сут., 72 г., $1,585 \cdot 10^5$ лет, $2,3415 \cdot 10^7$ лет, 6,75 сут., 23,54 мин и 14,1 ч. Изотоп ^{238}U является родоначальником радиоактивного ряда. Среди продуктов распада урана встречаются как короткоживущие изотопы (^{234}Pa – $T^{1/2}=1,18$ мин), так и долгоживущие (^{230}Th – $T^{1/2}=8 \cdot 10^4$ лет). Процесс распада урана происходит с испусканием α - и β -частиц, а также γ -квантов.

Конечным продуктом распада является стабильный изотоп свинца – ^{206}Pb .

Электронная структура атома урана: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$; атомный радиус 138,5, ионный: U^{3+} – 103, U^{4+} – 97, U^{5+} – 89, U^{6+} – 80 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,38, по Оллреду 1,22; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 5,20, по Клементи 5,10, по Фрезе-Фишеру 4,61 (Степанов С.В., 1990; Эмсли Дж., 1993).

Первая важная дата в истории урана – 1789 г., когда немецкий натурфилософ и химик Мартин Генрих Клапрот восстановил извлеченную из саксонской смоляной руды золотисто-желтую «землю» до черного металлоподобного вещества. В честь самой далекой из известных тогда планет (открытой Ульямом Гершелем восемью годами раньше) М. Клапрот, считая новое вещество элементом, назвал его ураном. «Ранее признавалось существование лишь семи планет, которые соответствовали семи металлам, – писал М. Клапрот, – поэтому по традиции следует назвать новый металл именем недавно открытой планеты». Уран вскоре был включен в списки простых тел, уже учебники химии уделяли ему место на своих страницах, но его металлическое состояние, вопреки мнению М. Клапрота, оставалась недоступным. И кое-кто из ученых засомневался в правоте немецкого химика. Через шесть лет после смерти М. Клапрота (1817) ученик И. Берцелиуса – И. Арфведсон – решил устранить все сомнения. Взяв темно-зеленый оксид урана, он пытался восстановить его водородом. И. Арфведсон думал, что исходный продукт является нижшим оксидом (теперь известно, что шведский ученый имел дело с U_3O_8). В ходе реакции получился коричневый порошок UO_2 . И. Арфведсон же думал, что ему удалось выделить металлический уран. Лишь в 1841 г. француз Эжен Пелиго доказал, что, несмотря на характерный металлический блеск, уран М. Клапрота не элемент, а окисел UO_2 . Э. Пелиго удалось получить настоящий уран – тяжелый металл серо-стального цвета.

Следующий важный шаг в изучении урана сделал в 1874 г. Д.И. Менделеев. Опираясь на разработанную им периодическую систему, он поместил уран в самой дальней клетке своей таблицы. Прежде атомный вес урана считали равным 120. Великий химик удвоил это значение. «Для меня лично, – писал позже Д.И. Менделеев, – уран весьма знаменателен уже потому, что играл выдающуюся роль в утверждении периодического закона, т. к. перемена его атомного веса вызвана была признанием закона и оправдана действительностью, а для меня (вместе с атомными весами церия и бериллия) служила пробным камнем общности периодического закона».

В сплавленном виде компактный металл приготовил французский химик А. Муассан. Он воспользовался изобретенной им электрической печью, дававшей очень высокую температуру. Первый слиток урана ученый выплавил в мае 1896 г. и передал его А. Беккерелю. Именно благодаря подаренному образцу А. Беккерель установил, что радиоактивность есть свойство, присущее урану. Этим он впервые привлек к себе всеобщее внимание.

В 1899 г. Резерфорд обнаружил, что излучение урановых препаратов неоднородно, что есть два вида излучения – α - и β -лучи. Они несут различный электрический заряд; далеко не одинаковы их пробег в веществе и ионизирующая способность. Чуть позже, в мае 1900 г., Поль Вийар открыл третий вид излучения – γ -лучи... В 1938 г. немецкие химики Отто Ган и Фриц Штрассман после долгих и тщательных исследований установили, что в результате нейтронной бомбардировки урана образуются продукты с химическими свойствами бария и лантана. 16 января 1939 г. в английском журнале «Nature» появилось письмо Лизе Майтнер и Отто Фриша, объяснявших результаты О. Гана и Ф. Штрассмана. В нем говорилось о распаде ядра на две части, впервые были начертаны слова «деление ядер», оценивалась энергия, освобождающаяся в процессе развала атомного ядра. Спустя несколько месяцев экспериментально подтвердилось предположение теоретиков о том, что расщепление урана сопровождается испусканием дополнительных нейтронов. Стало ясно: подобно горению, ядерная реакция может поддерживаться сама собой. Расщепление уранового ядра и открытие цепной реакции деления не подвели итог каскаду великолепных, ни с чем не сравнимых открытий. «Заключительным аккордом» стало открытие в 1939 г. советскими физиками К.А. Петржаком и Г.Н. Флеровым, работавшими под руководством И.В. Курчатова, спонтанного деления ядер урана (Кузнецов В.И., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Уран относится к реакционноспособным металлам, в соединениях проявляет степень окисления +3, +4, +5, +6, иногда +2; наиболее устойчивы соединения U^{4+} и U^{6+} . На воздухе медленно окисляется с образованием на поверхности пленки двуокиси, которая не предохраняет металл от дальнейшего окисления. В порошкообразном состоянии уран пирофорен и горит ярким пламенем. С кислородом образует двуокись UO_2 , трехокись UO_3 и большое число промежуточных окислов, важнейший из которых U_3O_8 . Эти промежуточные окислы по свойствам близки к UO_2 и UO_3 . При высоких температурах UO_2 имеет широкую область гомогенности – от $UO_{1,60}$ до $UO_{2,27}$. С фтором при температуре 500-600°C образует тетрафторид UF_4 и гексафторид UF_6 ; с серой – ряд соединений, из которых наибольшее значение имеет US (ядерное горючее). При взаимодействии урана с водородом при 220°C получается гидрид UH_3 ; с азотом при температуре от 450 до 700°C и атмосферном давлении – нитрид U_4N_7 , при более высоком давлении азота и той же температуре можно получить UN , U_2N_3 и UN_2 ; с углеродом при 750-800°C – монокарбид UC , дикарбид UC_2 , а также U_2C_3 ; с металлами образует сплавы различных типов. Уран медленно реагирует с кипящей водой с образованием UO_2 и H_2 , с водяным паром – в интервале температур 150-250°C; растворяется в соляной и азотной кислотах, слабо – в концентрированной плавиковой кислоте. Для U^{6+} характерно образование

иона уранила UO_2^{2+} ; соли уранила окрашены в желтый цвет и хорошо растворимы в воде и минеральных кислотах; соли U^{4+} окрашены в зеленый цвет и менее растворимы; ион уранила чрезвычайно способен к комплексообразованию в водных растворах, как с неорганическими, так и с органическими веществами; наиболее важны карбонатные, сульфатные, фторидные, фосфатные и другие комплексы. Известно большое число уранатов, состав которых меняется в зависимости от условий получения; все уранаты имеют низкую растворимость в воде (Кулифеев В.М., 1977).

4.4.50.2. Биогеохимия урана

Кларк урана земной коры равен $2 \cdot 10^{-4}$ %, почвы – $1 \cdot 10^{-4}$ %, морской воды – $2 \cdot 10^{-7}$ %, растений – $1,5 \cdot 10^{-5}$ %, животных – $1 \cdot 10^{-8}$ %; талассофильность – $2 \cdot 10^{-3}$; технофильность – $1,2 \cdot 10^6$ (Виноградов А.П., 1957; Кулифеев В.М., 1977; Перельман А.И., 1989).

Уран редкий, но не рассеянный литофильный элемент. Известны около 200 его минералов, многочисленные и разнообразные эндогенные и экзогенные месторождения. Минералы урана делят на первичные, образовавшиеся при формировании земной коры, и вторичные – те, что образовались на более поздних стадиях ее развития под действием тех или иных природных факторов. Есть минералы урана окислы, есть силикаты, титанаты, тантало-ниобаты и т.д. Из первичных минералов-окислов наиболее известен настуран, он же урановая смолка или смоляная обманка. Обычно этому минералу приписывают формулу U_3O_8 , но в действительности состав настурана переменен, и более точной представляется формула $UO_{2,25}$. Обманкой этот минерал называют за переменчивость цвета: темно-серый, черный, зеленовато-черный... А смолкой – за то, что его зерна действительно похожи на капли застывшей смолы. Из вторичных минералов распространены желто-зеленый отэнтит – гидратированный уранилфосфат кальция $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (Кузнецов В.И., 1977).

Уран – компонент всех без исключения магматических и горных пород (табл. 120; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 120. Содержание урана в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,003–0,01	Глины	3–4
Основные	0,3–1,0	Сланцы	3,0–4,1
Средние	1,4–3,0	Песчаники	0,45–0,59
Кислые	2,5–6,0	Известняки	2,2–2,5

Кислые породы, как правило, содержат больше урана, чем основные и ультраосновные. В осадочных породах этого элемента больше в глинистых отложениях, чем в песчаниках и известняках. Основное значение в геохимии урана играет физико-химическая миграция, он активный ми-

грант и в гидротермах, и в зоне гипергенеза. В магматических системах U^{4+} – аналог четырехвалентного тория, циркония, лантаноидов и других малоподвижных элементов. В гидротермах характерны связи урана с молибденом, титаном, частично с халькофилами – медью, свинцом.

В биосфере миграция U^{6+} в форме UO_2^{2+} и его комплексов особенно разнообразна, она характерна и для кислых, и для щелочных условий. Спутники урана здесь – ванадий, селен, молибден, рений, фосфор, кальций, калий, медь, кремний, сера, лантаноиды, частично золото, мышьяк, фтор. В водах биосферы обычно содержится $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-5}$ г/л урана, коэффициент его водной миграции в коре выветривания, реках и других окислительных обстановках n , реже – 0, n . Здесь по интенсивности миграции этот элемент близок к кальцию, натрию, магнию, фтору, цинку, молибдену, селену, золоту. В бескислородной среде при наличии органических веществ и H_2S происходит восстановление U^{6+} до U^{4+} , который аналогичен торию, цирконию и другим инертным элементам. Это позволило сформулировать основной закон миграции урана в водах биосферы: уран интенсивно мигрирует в окислительной среде, как кальций, магний и другие двухвалентные металлы ($K_x=n$), и очень слабо – в резко восстановительной, как торий, цирконий и другие инертные элементы ($K_x=0,0 n$). Уран отличается высокой контрастностью миграции и осаждается на восстановительных геохимических барьерах **В** и **С**. В гумидных ландшафтах уран выщелачивается из почв и коры выветривания, частично закрепляется в торфяниках и аллювиальных глинах (U^{4+}). Содержание этого элемента в водах низкое – $n \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ г/л. В степях и пустынях уран, как и кальций, почти не выносится из почв и коры выветривания, но кислородные грунтовые и подземные воды выщелачивают его из горных пород, содержание урана в водах достигает $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-5}$ г/л. Возможна испарительная концентрация до $n \cdot 10^{-4}$ г/л. В морской воде содержится $(2-3) \cdot 10^{-7}$ % урана, талассофильность его близка к фтору и больше, чем у меди, цинка, свинца. В ходе геологической истории содержание в земной коре этого элемента уменьшилось за счет радиоактивного распада. С этим процессом связано накопление в земной коре части атомов свинца, гелия, образование радия. Радиоактивный распад урана играет важную роль в энергетике земной коры. Использование этого элемента в качестве атомного сырья определило его большое значение в ноосфере, быстрый рост добычи за последние полвека. Технофильность его близка к кобальту, фосфору, хрому, мышьяку, селену (Перельман А.И., 1989).

В процессе выветривания уран легко мобилизуется, образуя различные комплексные неорганические катионы и входя в органические соединения. Растворимость урана в широком интервале рН почв определяется образованием гидратированного катиона UO_2^{2+} , а также наличием в почвенном растворе органических кислот. Подвижность этого элемента в почвах может быть ограничена в результате адсорбции на глинах и органическом веществе, а также образования оксидов, фосфатов и других плохо растворимых осадков. Сорбция является ключевым процессом в цикле урана, в результате которого часто отмечается значительное накопление этого элемента в органических отложениях.

Уран в почвах и почвообразующих породах содержится обычно в следующих формах: в виде изоморфной примеси в некоторых породообразующих минералах (циркон, монацит, полевые шпаты), сорбированный на кристаллографических и интерстиционных поверхностях, в составе уранорганических комплексов и труднорастворимых соединений.

По данным А.П. Виноградова (1957), содержание урана в почвах колеблется в пределах $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ %, в глинистых почвах Русской платформы содержание этого элемента составляет $4 \cdot 10^{-4}$ %, в подзолистых почвах Ленинградской области, развивающихся на ленточных глинах, – $2,8 \cdot 10^{-4}$ %. Результаты более детальных исследований почвенного покрова Ленинградской области, приведенные Ю.В. Алексеевым (1969), показали, что содержание урана колеблется от $5,6 \cdot 10^{-5}$ % в дерново-карбонатных почвах Кингисеппского района до $1 \cdot 10^{-4}$ % в легких, иногда средних суглинках (реже супесях) Выборского района, т. е. среднее содержание его ниже, чем по данным А.П. Виноградова (1957), и наиболее вероятные значения находятся в пределах $(0,5-1,0) \cdot 10^{-4}$ %.

В Белоруссии содержание урана в почвах на лессовидных суглинках составляет $1 \cdot 10^{-4}$ %, в почвах на эоловых песках и моренных суглинках – $1,4 \cdot 10^{-4}$ % (Гурский Г.В., 1969). Содержание урана в почвах Белоруссии уменьшается в направлении с севера на юг. Максимальное количество его ($>2 \cdot 10^{-4}$ %) содержат дерново-подзолистые почвы, развивающиеся на озерно-ледниковых суглинках и глинах, минимальное – торфяно-болотные почвы. Определены таксономические интервалы содержания урана. Выделено пять групп ($n \cdot 10^{-4}$ %): почвы с высоким содержанием >2 , повышенным – $1,5-2,0$, средним – $1,0-1,5$, пониженным $0,5-1,0$ и низким $<0,5$ (Шагалова Э.Д., 1986).

Как показали исследования Е.А. Погосьяна и В.Л. Ананьяна (1984), содержание урана в 0-5 см слое основных почв Армении составляет $2,3 \cdot 10^{-4}$ - $5,6 \cdot 10^{-4}$ %. Согласно проведенным авторами исследованиям, на накопление урана в различных типах почв влияют в основном их генетические особенности, топография по отношению к выходам пород, условия миграции и биогенные факторы.

В микроколичествах (10^{-8} - 10^{-5} %) уран обнаруживается в тканях растений, животных и человека. В золе растений (при содержании урана в почве около 10^{-4} %) его концентрация составляет $1,5 \cdot 10^{-5}$ %. В наибольшей степени уран накапливается некоторыми грибами и водорослями. Последние активно участвуют в биогенной миграции этого элемента по цепи вода–водные растения–рыба–человек (Галибин Г.П., 1977).

Растения легко поглощают уран из почвенного раствора и накапливают его в своих органах. Больше этого элемента содержится в корнях, меньше в стеблях и еще меньше в листьях. Накоплению урана в растениях посвящена обширная литература как для условий кларковых содержаний этого радионуклида в почвах, так и для опытов с внесением ^{238}U . По данным S.C. Goswani, K.L. Gulati и K.K. Nagpaul (1977), значения содержания урана в ксерофитной и мезофитной растительности колеблются от 0,5 до 4,4 мг/кг золы и в среднем составляют 1,8 мг/кг. H.J. Bowen (1979) приводит более широкий диапазон накопления этого элемента в надземной растительности – 5-69 мг/кг сухой массы. J.C. Laul, W.C. Weimer, L.A. Rancitelli (1979) дают для кукурузы и картофеля величину 0,8 мг/кг сухой массы.

Минимальные фитотоксичные концентрации урана при его разовом внесении в почвы, оцененные по выживаемости растений риса в конце вегетационного периода, составляли ~100-200 мг/кг, т. е. примерно в 50-100 раз выше кларковых концентраций этого радионуклида в черноземах. Несмотря на токсическое влияние урана, сдвига наступления фаз у выживших растений не отмечено. Количество зерна с 1 растения при концентрации урана в почве в диапазоне 100-1000 мг/кг не отличалось от контроля. Коэффициент накопления урана в соломе риса при концентрации радионуклида в почве 100-1000 мг/кг не изменялся, составляя $\sim(5-6) \cdot 10^{-2}$, а в зерне при концентрации урана в почве 100, 500 и 1000 мг/кг был равен соответственно $1,8 \cdot 10^{-3}$, $1,4 \cdot 10^{-3}$ и $0,9 \cdot 10^{-3}$ (Буфатин О.И., Паращук Н.П., Фомкина Н.Д. и др., 1986).

Наличие следовых количеств урана в питательной среде благоприятно сказывается на жизнедеятельности растений. Еще в 30-е гг. XX в. наш соотечественник профессор А.З. Ламбин (1937) выявил положительное влияние этого элемента на рост, развитие и продуктивность яровой пшеницы и кукурузы. О.И. Буфатин, Н.П. Паращук, Н.Д. Фомкина и др. (1986) не выявили отрицательного влияния урана на растения риса при внесении его в питательную среду в дозах до 100 мг/кг. Однако, интенсификация земледелия, связанная с увеличением использования минеральных удобрений, неизбежно вызывает включение естественных радионуклидов в биологический круговорот. К таковым относится изотоп ^{238}U . Поэтому о каком-либо недостатке урана для жизнедеятельности растений говорить не приходится.

В организм животных и человека уран поступает с пищей и водой в желудочно-кишечный тракт, с воздухом в дыхательные пути, а также через кожные покровы и слизистые оболочки. Соединения этого элемента всасываются в желудочно-кишечном тракте – около 1 % от поступающего количества растворимых соединений и не более 0,1 % от труднорастворимых; в легких всасывается соответственно 50 % и 20 %. Распределяется уран в организме неравномерно. Основное депо, т. е. места отложения и накопления, – селезенка, почки, скелет, печень, и при вдыхании труднорастворимых соединений – легкие и бронхо-легочные лимфатические узлы. В крови уран в виде карбонатов и комплексов с белками длительно не циркулирует. Содержание этого элемента в органах и тканях животных и человека не превышает 10^{-7} г/г. Так, кровь крупного рогатого скота содержит $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл, печень $8 \cdot 10^{-8}$ г/г, мышцы $4 \cdot 10^{-11}$ г/г, селезенка $9 \cdot 10^{-8}$ г/г. Содержание урана в органах человека составляет: в печени $6 \cdot 10^{-9}$ г/г, в легких $(6-9) \cdot 10^{-9}$ г/г, в селезенке $4,7 \cdot 10^{-7}$ г/г, в крови $4 \cdot 10^{-10}$ г/мл, в почках $5,3 \cdot 10^{-9}$ (корковый слой) и $1,3 \cdot 10^{-8}$ г/г (мозговой слой), в костях $1 \cdot 10^{-9}$ г/г, в костном мозге $1 \cdot 10^{-8}$ г/г, в волосах $1,3 \cdot 10^{-7}$ г/г. Уран, содержащийся в костной ткани, обуславливает ее постоянное облучение (период полувыведения этого элемента из скелета около 300 сут.). Наименьшие концентрации урана – в головном мозге и сердце (10^{-10} г/г). Суточное поступление урана с пищей и жидкостями – $1,9 \cdot 10^{-6}$ г, с воздухом – $7 \cdot 10^{-9}$ г. Суточное выведение урана из организма человека составляет: с мочой $(0,5-5) \cdot 10^{-7}$ г, с калом – $(1,4-1,8) \cdot 10^{-6}$ г, с волосами – $2 \cdot 10^{-8}$ г.

Уран и его соединения радиационно и химически токсичны. Предельно допустимая доза (ПДД) при профилактическом облучении 5 бэр в год (Ку-

лифеев В.М., 1977). По данным Международной комиссии по радиационной защите, среднее содержание урана в организме человека $9 \cdot 10^{-5}$ г. Эта величина для различных районов может варьировать. Полагают, что уран необходим для нормальной жизнедеятельности животных и растений, однако его физиологические функции пока не выяснены (Галибин Г.П., 1977).

4.4.51. Фтор

Фтор – элемент из семейства галогенов, в которое входят также хлор, бром, иод и искусственно полученный радиоактивный астат. Фтору свойственны все особенности собратьев по подгруппе, однако он подобен человеку без чувства меры: все увеличено до крайности, до предела. Самый активный, самый электроотрицательный, самый реакционно-способный, самый агрессивный элемент, самый-самый неметалл.

А.А. Опаловский, 1977

4.4.51.1. Химия и история открытия фтора

Фтор – химический элемент VII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 9 и атомной массой 18,9984; бледно-желтый газ, относится к галогенам. Природный фтор состоит из одного стабильного изотопа ^{19}F . Искусственно получены пять радиоактивных изотопов: ^{16}F , ^{17}F , ^{18}F , ^{20}F и ^{21}F с периодом полураспада соответственно 1 с, 70 с, 111 мин, 11,4 с и 5 с.

Электронная структура атома фтора: $1s^2 2s^2 2p^5$; ковалентный радиус 58, ионный: F^- – 133, вандерваальсов – 132 пм; электроотрицательность: по Полингу 3,98, по Оллреду 4,10; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 5,20, по Клементи 5,10, по Фрезе-Фишеру 4,61 (Панкратов А.В., 1978; Эмсли Дж., 1993).

Широко распространенное природное соединение плавиковый шпат CaF_2 , или флюорит, было известно с давних времен. Первые упоминания об этом минерале встречаются еще в манускриптах XVI в. Особый интерес флюорит вызвал к себе, когда впервые удалось приготовить плавиковую кислоту – водный раствор фтористого водорода. Кто именно получил ее первым, трудно установить. Зато известно, что в 1670 г. нюрнбергский ремесленник Г. Шванхард наблюдал ее разъедающее действие на стекло. Но загадку травления стекла он так и не смог разгадать. Прошло столетие, прежде чем плавиковый шпат попал в руки известного шведского химика Карла Вильгельма Шееле. В 1771 г. он исследовал две разновидности флюорита – белую и зеленую. Размельченные образцы ученый нагревал с серной кислотой и обратил внимание на сильное помутнение внутренней поверхности стеклянной реторты; на дне реторты осела белая масса. К.В. Шееле предположил, что флюорит состоит из известковой земли, насыщенной особой кислотой. Он впервые высказал мысль, что в этой кислоте содержится новый активный химический элемент. Тем не менее, природа этой кислоты оставалась все же неясной. На время она даже получила название шведской кислоты. Среди химиков по поводу открытия К.В. Шееле возникли разногласия.

Но правота ученого с каждым годом вырисовывалась все отчетливее. Постепенно плавиковая кислота перешла в разряд достоверных химических соединений, и стало укрепляться мнение, что в ней содержится новый химический элемент. Это мнение закрепил А. Лавуазье, который включил радикал плавиковой кислоты (radical fluorique) в качестве простого тела в «Таблицу простых тел». Однако, чтобы подтвердить догадку К.В. Шееле и выделить фтор (или флюор), химикам потребовалось больше 100 лет, целый век упорной работы многих ученых из разных стран.

Сегодня мы знаем, что фтор очень токсичен, что работа с ним и его соединениями требует большой осторожности и продуманных мер защиты. Первооткрыватели фтора могли об этом только догадываться, да и то не всегда. Поэтому история открытия фтора связана с именами многих героев науки. Английские химики братья Томас и Георг Нокс пытались получить фтор из фторидов серебра и свинца. Опыты окончились трагически: Георг Нокс стал инвалидом, Томас погиб. Та же участь постигла француза Д. Никлеса и бельгийца П. Лайета. Выдающийся химик XIX в. Хэмфри Дэви, создатель водородной теории кислот, человек, впервые получивший натрий, калий, магний, кальций, стронций и барий, доказавший элементарность хлора, не смог решить проблемы получения всеразрушающего элемента. «Я предпринял эксперимент, – говорил Х. Дэви, – по электролизу чистой фтористоводородной кислоты с большим интересом, т. к. он давал наиболее вероятную возможность убедиться в действительной природе фтора. Но при осуществлении процесса встретились значительные трудности. Жидкая фтористоводородная кислота немедленно разрушала стекло и все животные и растительные вещества. Она действует на все тела, содержащие окиси металлов. Я не знаю ни одного вещества, которое бы не растворялось в ней, за исключением некоторых металлов, древесного угля, фосфора, серы и некоторых соединений хлора». В ходе этих опытов он отравился, тяжело заболел, а вскоре и умер.

Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар потеряли здоровье, так и не добившись сколько-нибудь обнадеживающих результатов. Более удачливыми оказались А. Лавуазье, М. Фарадей, Э. Фреми. Их фтор «пощадил», но и они не добились успеха. В 1834 г. М. Фарадею показалось, что ему, наконец, удалось получить неуловимый газ. Но вскоре он вынужден был признать: «Я не смог получить фтор. Мои предположения, подвергаясь строгому анализу, отпадали одно за другим...». В течение 50 (!) лет этот гигант науки пытался решить проблему получения фтора, но так и не смог одолеть ее...

В 1869 г. английскому химику Г. Гору удалось получить немного свободного фтора, который, однако, тут же со взрывом прореагировал с водородом. Было еще много неудачных попыток получения свободного фтора. Наконец, настал момент, когда в судьбу фтора вмешался французский химик Анри Муассан. Произошло это 26 июня 1886 г. Прежде всего, он учел опыт своих предшественников и пришел к выводу, что попытки М. Фарадея, Э. Фреми и Г. Гора не привели к успеху лишь потому, что эти исследователи не сумели «обуздать» агрессивность фтора, который моментально вступал в соединение с материалом аппаратуры. А. Муассан видел ошибку тех, кто пытался выделить фтор, действуя на фториды хло-

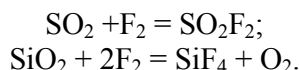
ром. Ведь хлор должен был быть окислителем более слабым, нежели фтор. Для химического анализа А. Муассан применил U-образный сосуд из меди, который он заполнил безводной плавиковой кислотой, добавив к ней немного кислого фторида калия, чтобы раствор проводил электрический ток. При температуре -23°C он получил на аноде новое, чрезвычайно реакционноспособное газообразное вещество. А. Муассану удалось собрать несколько пузырьков газа. Это был фтор! О своем открытии А. Муассан уведомил Парижскую Академию. Поскольку автор нового элемента еще не был членом Академии, его сообщение зачитал А. Дебре, и была назначена специальная комиссия в составе А. Дебре, Э. Фреми и М. Бертло. Но тот фтор еще преподнес сюрприз, напомнив о себе. В первый день опыт не воспроизводился. Причиной оказалась дополнительная очистка исходного фтористого водорода. Но на следующий день применение фтористого водорода без дополнительной очистки обеспечило успех: были примеси – шел электролиз. Оказалось, что лишь небольшие количества фтористого калия, содержащегося во фтористом водороде, делают его проводником электричества. Тщательная подготовка опыта в первый день для комиссии стала причиной неудачи.

Название «фтор» (от греч. *phthoros* – разрушение, гибель), предложено А. Амером в 1810 г. В настоящее время употребляется только в русском языке. В других странах элемент называют «флюор» (от лат. *fluere* – течь), по предложению англичанина Г. Девиля (Опаловский А.А., 1977; Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

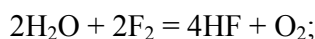
Фтор – газ с очень резким раздражающим запахом, отчасти напоминающим запах хлора, химически исключительно активен. Легко принимает чужой электрон и, прочно его удерживая, фтор является сильнейшим окислителем. По образному выражению академика А.Е. Ферсмана (1959), его можно назвать «всесъедающим». Во всех соединениях фтор проявляет только электроотрицательную валентность, равную единице. Фтор реагирует со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. С кислородом взаимодействует в тлеющем разряде, образуя при низких температурах фториды кислорода OF_2 , O_2F_2 и O_3F_2 . Реакции фтора с другими галогенами экзотермичны, в результате образуются межгалогенные соединения. Хлор взаимодействует с фтором при нагревании до 250°C , давая монофтористый хлор ClF , и трехфтористый хлор ClF_3 . Известен также ClF_5 , получаемый фторированием ClF_3 при высоких температурах и давлении. Бром и иод воспламеняются в атмосфере фтора при обычной температуре, при этом могут быть получены BrF_3 , BrF_5 , IF_5 , IF_5 . Фтор взаимодействует на холоде с серой с образованием многочисленных фторидов серы. Селен и теллур образуют высшие фториды SeF_6 и TeF_6 . Фтор с водородом реагирует с воспламенением; при этом образуются фтористый водород HF .

С азотом фтор реагирует лишь в электрическом разряде. При этом образуются фториды азота NF_3 и N_2F_4 . Древесный уголь при взаимодействии с фтором воспламеняется при обычной температуре; графит реагирует с ним при сильном нагревании, при этом возможно образование твердого фтористого графита (CF) или газообразных перфторуглеродов CF_4 и C_2F_6 . С бором, кремнием, фосфором, мышьяком фтор взаимодействует на

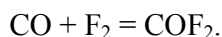
холоде, образуя соответствующие фториды. Металлы, включая золото и платину, легко соединяются с фтором, однако некоторые из них (медь, свинец) подвергаются его действию только с поверхности, т. к. образующаяся защитная пленка фторидов металлов предохраняет их от дальнейшего проникновения фтора. Щелочные и щелочноземельные металлы воспламеняются в атмосфере фтора на холоде, висмут, стронций, титан, молибден, вольфрам – при незначительном нагревании. Ртуть, свинец, уран, ванадий реагируют с фтором при комнатной температуре, платина – при температуре темнокрасного каления. При взаимодействии металлов с фтором образуются, как правило, высшие фториды, например UF_6 , MoF_6 , HgF_2 . При взаимодействии фтора с окислами металлов на холоде образуются фториды металлов и кислород; возможно также образование оксифторидов металлов, например MoO_2F_2 . Окислы неметаллов либо присоединяют фтор, либо кислород в них замещается на фтор:



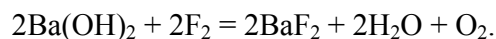
Стекло очень медленно реагирует с фтором; в присутствии воды реакция идет быстро. Вода взаимодействует с фтором:



при этом образуется также OF_2 и перекись водорода H_2O_2 . Окислы азота NO и NO_2 легко присоединяют фтор с образованием соответственно фтористого нитрозила FNO и фтористого нитрила FNO_2 . Окись углерода присоединяет фтор при нагревании с образованием фтористого карбонила:



Гидроокиси металлов реагируют с фтором, образуя фторид металла и кислород, например:



Водные растворы $NaOH$ и KOH реагируют с фтором при температуре $0^\circ C$ с образованием OF_2 . Галогениды металлов или неметаллов взаимодействуют с фтором на холоде, причем фтор замещает все галогены. Легко фторируются сульфиды, нитриды и карбиды. Гидриды металлов образуют с фтором на холоде фторид металла и HF ; аммиак (в парах) – N_2 и HF . Карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с фтором при обычной температуре; при этом получают соответствующий фторид, CO_2 и O_2 . Фтор энергично реагирует с органическими веществами (Полищук В.В., 1978).

4.4.51.2. Биогеохимия фтора

Кларк фтора земной коры равен 0,027 %, почвы – 0,02, морской воды – $1 \cdot 10^{-4}$, растений – $1 \cdot 10^{-5}$, животных – $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ % (Виноградов А.П., 1957).

Фтор является типичным литофильным элементом. Его наибольшие концентрации обнаружены в средних и кислых кремнистых магматических породах (табл. 121; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 121. Содержание фтора в горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	50-100	Глины	500-800
Основные	300-500	Сланцы	500-800
Средние	500-1200	Песчаники	50-270
Кислые	300-850	Известняки	50-350

А.И. Перельман (1972) выделяет следующие характерные особенности геохимии фтора (рис. 126):

- связь фтора с кислыми породами;
- талассофильность ниже, чем у хлора, брома, кальция и бора;
- биофильность ниже, чем у кальция и других галогенов.

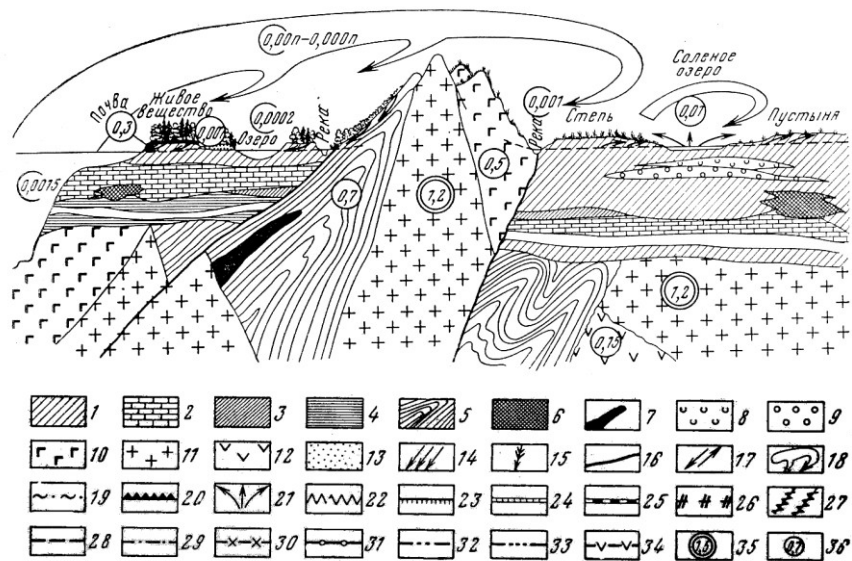


Рис. 126. Геохимия фтора в зоне гипергенеза

1 – терригенные осадочные породы; 2 – известняк; 3 – бурый уголь; 4 – глины; 5 – глины и сланцы; 6 – нефть; 7 – антрацит; 8 – гипсолиты; 9 – галолиты; 10 – основные породы; 11 – кислые породы; 12 – ультраосновные породы; 13 – сапрпель, торф; 14 – кислое выщелачивание; 15 – сернокислое выщелачивание; 16 – кислородная граница; 17 – направление движения вод; 18 – воздушная миграция. Геохимические барьеры: 19 – сорбционный; 20 – термодинамический; 21 – испарительный; 22 – восстановительный; 23 – восстановительный и сорбционный; 24 – биогеохимический; 25 – биогеохимический и сорбционный; 26 – карбонатный; 27 – сульфатный; 28 – щелочной; 29 – кислый; 30 – водородный; 31 – кислородный; 32 – кальциевый; 33 – серебряный; 34 – серный. Кларки концентрации: 35 – больше или равно единице; 36 – меньше единицы

Фтор энергично мигрирует при вулканизме в газообразной форме, в гидротермах и водах биосферы – в ионной форме. В эндогенных процессах сродство к фтору – фторофильность – имеет большое геохимическое значение. Свободный фтор иногда может встречаться в горных породах в виде газовых пузырьков. Установлено, что в поверхностных отложениях фтор ассоциируется с глинистыми породами и, вероятно, поэтому наиболее вы-

сокие его концентрации характерны для глинистых образований. Важнейшим осадителем фтора является кальций, с которым он образует трудно-растворимый флюорит CaF_2 (Перельман А.И., 1989). Фтор обладает способностью замещать гидроксильные группы в минералах. Эти реакции приводят к образованию фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ – наиболее распространенного минерала фтора, а также способствуют увеличению содержания фтора в амфиболах и слюнистых минералах (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Известно свыше 100 фторсодержащих минералов, среди которых помимо уже упомянутых, наиболее распространенными являются топаз $\text{Al}_2(\text{F,OH})_2\text{SiO}_4$, криолит Na_3AlF_6 , селлаит MgF_2 , флюоцерит $(\text{Ce,La})\text{F}_3$, авогадрит $(\text{K,CS})[\text{BF}_4]$, гагаринит $\text{NaCa}[\text{YF}_6]$, нейборит $\text{Na}[\text{MgF}_6]$, веберит $\text{Na}_2[\text{MgAlF}_7]$, томсенолит $\text{NaCa}[\text{AlF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и мелладрит $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$.

Фториды возникают в возгонах вулканов (ферручит, авогадрит, криптогалит, малладрит), встречаются как акцессорные минералы гранитов, щелочных пород и их эффузионных аналогов (флюорит). Они характерны для поздних стадий развития карбонатов (флюорит), гранитных пегматитов, грейзенов и гидротермальных образований (флюорит), щелочных гранитов и связанных с ними метасоматитов (криолит, флюоцерит, гагаринит), а также луавритов, фойянитов и уртитов (веллиомит). Многие алюмофториды возникают при гидротермальном изменении криолита (томсенолит, ральстонит, пахнолит, веберит, хиолит). В зоне окисления по эндогенным фторидам часто развиваются гипергенные: геарксутит, кридит, флюеллит; для осадочных толщ характерен флюорит (Гинзбург А.И., 1963).

Повсеместное распространение растворимых фторсодержащих соединений в породах обуславливает присутствие фтора в природных водах в широком диапазоне концентраций – от 0,01 до 27 мг/л. Оптимальным содержанием этого элемента считается 1,0–1,5 мг/л. На Украине содержание фтора колеблется от 0,1 мг/л (в водах рек Закарпатья) до 0,6 (р. Молочная) и 0,84 мг/л (р. Кальмиус). Очень бедны им природные воды Львовской области. Обследование 150 открытых водоемов России, в т. ч. Волги, Дона, Камы Тобола, Урала, Оби, Лены, Иртыша, Ангары показало, что в 82,2 % проб содержалось 0,3 мг/л фтора; в 13,9 % – 0,3-0,5; в 3,2 % – 0,5-0,8 мг/л. В водах рек предгорья Ала-Тау его найдено 0,7-1,25 мг/л; рек Центрального Казахстана – 0,4-2,5; озера Балхаш – 1,5; озера Сабунды-Куль – до 7 мг/л. Значительно варьирует концентрация фтора и в природных водах Азербайджана – 0,02-5,6 мг/л. Бедны фтором воды Полесской низменности Белоруссии – до 0,5 мг/л. В водах основных рек бывшего СССР содержание фтора следующее: в Волге – 0,09-0,28 мг/л; Днепре – 0,09-0,20; Днестре – 0,087-0,31; Дунае – 0,10-0,249; Сыр-Дарье – 0,40 мг/л (Власюк П.А., 1969).

В большинстве поверхностных вод концентрация фтора не превышает 0,8 мг/л. Подземные воды содержат больше фтора по сравнению с поверхностными, особенно если они залегают на богатых фтором водоупорных горизонтах (до 6-7 мг/л). Атмосферные осадки содержат в среднем $n \cdot 10^{-6}$ % фтора. По мнению Д.С. Орлова, Л.К. Садовниковой и И.Н. Лозановской (2002), главными источниками фтора в окружающей среде являются:

1) разрушающиеся горные породы, содержащие в среднем 0,03 % фтора, и их минералы (апатит, турмалин, биотит, мусковит и другие слюды);

2) вулканические газы;
 3) газопылевые выбросы алюминиевых, сталелитейных, стекольных и фарфоровых заводов, в состав которых входят NaF, KF, NaAlF₄, AlF₃, CaF₂, HF, SiF₄;

4) фосфорные удобрения, содержащие от 1 до 4 % фтора, фосфогипс (0,3-0,8 %), другие химические мелиоранты. Например, по данным Ю.А. Потатуевой (1978), при внесении фосфорных удобрений из расчета 60-90 кг P₂O₅/га в почву поступает не более 6-8 кг фтора.

Содержание фтора в почвах зависит от его количества в материнской породе. Среднее содержание фтора в почвах Земного шара составляет 320 мг/кг. Для большинства почв содержание фтора колеблется в пределах 150-400 мг/кг (табл. 122; Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002).

В районах бывшего или современного вулканизма, а также там, где происходит рассеивание фторапатита, содержание фтора может превышать 1000 мг/кг почвы (Власюк П.А., 1969).

Таблица 122. Содержание фтора в верхних горизонтах различных почв, мг/кг

Почвы	Содержание	Почвы	Содержание
Тундровые	200-300	Лесные	130-320
Подзолы и песчаные	20-200	Каштановые	100-320
Лессовидные и пылеватые	120-230	Солончаки	400-1000
Суглинистые и глинистые	110-750	Черноземы	130-240
Флювисоли	1175-1360	Красноземы	70-150

Фтор присутствует в почвах в составе фторапатита, флюоридов и алюмосиликатов, а также в виде комплексных ионов с алюминием: AlF²⁺, AlF₂⁺, AlF₄⁻. Этот элемент способен легко замещать в глинистых минералах гидроксильные группы. Таким способом илиты и другие глинистые минералы способны связывать большую часть фтора в почвах.

Твердая часть почв полностью или частично поглощает фторид-ионы удобрений, мелиорантов, дымовых выбросов предприятий, что уменьшает опасность загрязнения продуктов питания человека. Согласно И.В. Дубровиной и Э.А. Корнблюма (1984), в почвах основными агентами поглощения фторид-ионов из растворов являются тонкодисперсные алюмоферри-силикаты и свободные оксиды алюминия и железа. Исчезновение фторид-ионов из растворов при взаимодействии с этими компонентами почв сопровождается стехиометрическим переходом в раствор гидроксид-ионов (ОН⁻) и ростом значений рН. Особенно высокой поглотительной способностью по отношению к фтору обладают почвы с кислой реакцией. По мере повышения рН способность почв связывать фторид-ионы быстро ослабевает. Наименьшей фторфиксирующей способностью обладают щелочные почвы. Однако содержащийся в них обменный натрий сам по себе не влияет на адсорбцию фтора. Скорость поглощения фтора твердой частью почв варьирует от нескольких минут в суспензиях до нескольких

суток в пастах. По мнению И.В. Дубровиной и Э.А. Корнблюма (1984), возможные механизмы поглощения следующие:

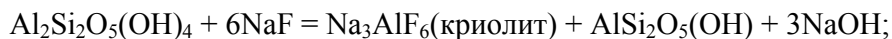
1) прямое замещение фторид-ионами ионов OH^- кристаллической структуры алюмосиликатов (гипотеза обмена, Dickman S.R., Bray R.H., 1941):



2) замещение OH^- -ионов свободных гидроксидов алюминия и основных полимеров алюминия, адсорбированных на поверхностях минералов (Bower C.A., Hatcher J.T., 1967);

3) образование фторалюмосиликатов $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ (Melntire W.H., Sterges A.J., Shaw W.M., 1955);

4) разрушение алюмосиликатов и образование нерастворимых фторалюминатов – криолит (гипотеза разложения, Samson H.R., 1952; Romo L.A., Roy R., 1957):



5) разрушение алюмо(ферри)силикатов под действием фторид-ионов с участием реакций комплексообразования, приводящих к растворению полуторных окислов и образованию растворимых фторалюминатов и фторферратов (Huang R.M., Jackson M.L., 1965).

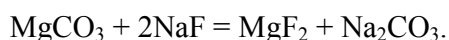
Связывание фтора почвой зависит от концентрации F^- , содержания глинистых минералов и величины pH почвенного раствора (Кудзин Ю.К., Пашова В.Т., 1978). Фтор накапливается преимущественно в илистой фракции почв, тогда как в песчаной фракции его содержание не превышает 0,2-4 % от общего количества, поэтому глинистые почвы всегда содержат больше фтора, чем песчаные (Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002). Интенсивная сорбция фтора имеет важное экологическое значение; это, в частности, снижает поступление элемента в почвенно-грунтовые воды при химическом загрязнении.

Миграция фтора усиливается при подкислении и уменьшается при подщелачивании почвенного раствора. Высокая растворимость фтора в кислых почвах обусловлена присутствием легкорастворимых фторидов натрия, калия и аммония (NaF , KF , NH_4F). Пониженная миграция фтора в известковых почвах обусловлена образованием слабо растворимых CaF_2 и комплексов фтора с железом, алюминием и кремнием. Правда, присутствие в содовых почвах способного к активному обмену натрия может увеличить растворимость фтора (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Фтор вызывает сильные изменения микроагрегатного состава и окислительно-восстановительного потенциала нативных почв. Добавление к почве NaF практически всегда вызывает увеличение pH, повышает растворимость органического вещества. В кислых почвах эта закономерность более выражена, чем в щелочных. Значительно увеличивается подвижность алюминия, железа и кальция, умеренное увеличение характерно для магния, калия, марганца и фосфора. Небольшое увеличение растворимости (подвижности) выявлено для кадмия, хрома, никеля, меди, цинка, бора, молибдена и бария (Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002).

Исследования Э.И. Гапонюка, Н.П. Кремленковой и Т.Н. Моршиной (1982) показали, что одной из причин, вызывающих увеличение pH под

влиянием фтора, может служить анионно-обменный характер адсорбции F⁻ и OH⁻-ионов. Такой вид адсорбции возможен на положительно заряженных коллоидах, содержащих в компенсирующем слое обменные OH⁻-ионы. Этот механизм наиболее вероятен для дерново-подзолистых почв. Другим фактором, вызывающим сдвиг pH, может служить необменная сорбция F⁻-иона при взаимодействии с карбонатами кальция и магния:



Увеличение pH почв в этом случае происходит под действием образующегося карбоната натрия, имеющего щелочную реакцию. Второй механизм, по-видимому, характерен для сероземов. Эти почвы наиболее богаты карбонатами кальция и магния, общее их содержание для сероземов составляет 360 мг-экв./100 г.

Увеличение содержания водорастворимого органического вещества почвы при внесении фтора может происходить в результате превращения нерастворимых гуматов кальция и магния в легкорастворимые гуматы натрия под действием фтора. На переход органического вещества в водорастворимое состояние оказывает влияние и подщелачивание почвы.

Увеличение под воздействием фтора содержания микроагрегатов малых размеров в почве может быть связано и с накоплением натрия в почвенном поглощающем комплексе, а одной из возможных причин снижения окислительно-восстановительного потенциала может быть сокращение доступа кислорода в почву, из-за уменьшения пористости.

На фоне повышения подвижности органического вещества проявляется угнетающее действие фтора на активность почвенной микрофлоры. Высокие концентрации фтора в почвенном растворе снижают численность бактерий, актиномицетов и грибов в почве и подавляют интенсивность микробиологических процессов – азотфиксацию и нитрификацию; в почве накапливается аммиачный азот (Гапонюк Э.И., Кремленкова Н.П., Моршина Т.Н., 1982).

Содержание фтора в почвах определяется его концентрацией в материнских породах, что же касается особенностей его распределения в почвенном профиле, то они зависят от почвообразующих процессов, из которых наиболее важное значение имеют интенсивность выветривания и содержание глинистых частиц. Фтор выносится из верхних горизонтов большинства почв, что отчасти свидетельствует о его инертности к органическому веществу. Не установлено корреляционной связи между содержанием гумуса и фтора в почвах (Кудзин Ю.К., Пашова В.Т., 1978).

Поступающие в почву при техногенном загрязнении соединения фтора, как правило, легко растворимы и, следовательно, доступны для растений. Значительная часть этого фтора или фиксируется глинистыми минералами, кальцием, фосфором и другими компонентами почвы, или вымывается фильтрационными водами из легких почв. Тем не менее, легкорастворимые фторсодержащие удобрения или осадки сточных вод могут вызывать более интенсивную биоаккумуляцию почвенного фтора. Уровень связывания фтора в значительной степени зависит от характера материнской породы; почвы на известняках сорбируют примерно в 2 раза больше фтора, чем почвы на базальтах, и в 3-4 раза больше, чем песчаные почвы (Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002).

Показателем, определяющим потенциальную возможность перехода фтора в сопредельные среды, может служить степень его подвижности в почвах, выраженная отношением концентрации растворимых форм фтора к валовому содержанию. Исследования, выполненные Н.П. Кремленковой (1996) в различных геохимических обстановках, выявили связь степени подвижности фтора с окислительно-восстановительными, кислотнощелочными, сорбционными и хемосорбционными свойствами почв. Подвижность этого элемента возрастает с переходом от окислительных условий к восстановительным и от кислых к щелочным, что в значительной степени связано с неодинаковой способностью аморфных форм гидроксидов железа и алюминия фиксировать анион фтора в различных геохимических обстановках. Степень подвижности фтора снижается с увеличением содержания в почвах карбонатов кальция, илистых и глинистых фракций.

Исследования Н.П. Кремленковой (1996), проведенные в техногенных районах, показали, что для почв южнотаежных, лесостепных и сухостепных ландшафтов степень подвижности фтора колеблется от 0,1 до 10 % и определяется содержанием гидроксидов железа и алюминия, карбоната кальция и рН. Так, в почвах, содержащих <2 % карбонатов и >0,6 % аморфных форм гидроксидов железа и алюминия, коэффициент корреляции степени подвижности фтора с рН составляет 0,75, а при содержании аморфных форм гидроксидов 0,4-0,6 % и тех же значениях карбонатов он равен 0,87. В узком диапазоне значений рН (от 7,0 до 7,5) и при содержании аморфных форм гидроксидов 0,2-0,4 % для почв прослеживается отрицательная связь степени подвижности фтора с содержанием карбонатов (коэффициент корреляции равен -0,76).

Неодинаковая степень подвижности фтора в различных почвенно-геохимических условиях, наряду с факторами увлажнения, влияет на процессы латеральной и радиальной дифференциации фтора в ландшафте. Содержание валовых и растворимых форм фтора в почвах определенного типа в значительной мере зависит от положения их в системе элементарных ландшафтов. Исследования автора показали, что при равных уровнях техногенных воздействий концентрация фтора в дерновых, гумусовых и перегнойных горизонтах почв аккумулятивных позиций ландшафтов местных депрессий в 2-5 раз выше, чем в почвах элювиальных и трансэлювиальных ландшафтов водораздельных поверхностей и склонов.

В почвах южной тайги в аккумуляции фтора большую роль играет сорбционный барьер, функцию которого выполняют горизонты гидрогенной аккумуляции железа, иллювиальные, обогащенные гидроксидами и илом, горизонты дерново-подзолистых почв и иллювиально-метаморфические горизонты серых лесных почв, где степень подвижности фтора снижается в 3-10 раз в сравнении с выше- и нижележащими горизонтами и часто не превышает 1 %. Развитие оглеения препятствует закреплению и накоплению фтора, что, в частности, связано с переходом железа в восстановленную форму, увеличением подвижности гидроксидов железа и алюминия и снижением их сорбционной способности. Особенно это проявляется в подзолисто-болотных и аллювиальных почвах легкого гранулометрического состава.

Для почв южной тайги установлена связь их фторфиксирующей способности с гранулометрическим составом. Так, серые лесные суглинистые

почвы элювиальных ландшафтов накапливают в 2-3 раза больше фтора, чем песчаные и супесчаные дерново-подзолистые при одинаковых уровнях атмосферных выпадений фтора.

Исследования поведения техногенного фтора в почвах лесостепных ландшафтов показали, что степень подвижности фтора в черноземах снижается с глубиной и имеет минимальное значение в карбонатном горизонте. Среди лугово-черноземных почв она возрастает с увеличением гидроморфизма. В солонцеватых лугово-черноземных почвах фтор наиболее подвижен в солонцеватом горизонте, где степень его подвижности составляет 5-6 %, что в 3 раза больше, чем в гумусовом горизонте. В оглеенных горизонтах пойменных почв степень подвижности фтора достигает 4-5 %, в ожелезненных горизонтах она резко снижается (до 0,3 %). Дернина является своеобразным планшетом, концентрирующим в себе техногенный фтор, что в наибольшей степени проявляется в трансаккумулятивных позициях нижних частей склонов и шлейфов и на крутых участках наветренных склонов. В целом слабощелочная среда способствует интенсивной миграции аниогенных элементов, в т. ч. фтора. Поэтому значительные уровни содержания фтора (1000 мг/кг и выше) в лесостепных ландшафтах обнаруживаются в почвах пойм – конечных звеньях аккумуляции для многих элементов.

В почвах сухостепных ландшафтов существенную роль в накоплении фтора играют испарительный и кальциевый барьеры. Значительные концентрации фтора (более 1000 мг/кг) обнаружены в оглеенных техногенно-солончаковых, вторично гипсоносных почвах. Щелочные значения рН этих почв обуславливают высокую степень подвижности фтора, в 3-6 раз превышающую фоновые значения. В каштановых почвах прослеживается связь профильного распределения фтора и степени его подвижности с распределением карбонатов: максимальные уровни содержания фтора и минимальная степень его подвижности отмечены для карбонатного горизонта, что связано с образованием труднорастворимого соединения CaF_2 . Степень подвижности фтора в иллювиально-карбонатных горизонтах в 2-5 раз ниже, чем в гумусовых, с переходом к почвообразующей породе ее значение возрастает в 2-3 раза, что сопряжено с увеличением рН (Кремленкова Н.П., 1996).

Первые сообщения о присутствии фтора в растениях сделали Ф. Сальм-Горстмар (Salm-Horstmar F., 1860) и У. Вике (Wike W., 1876). А. Gautier и Р. Claysmann (1916) провели более широкое исследование содержания этого элемента в 64 видах растений, принадлежащих к самым различным ботаническим семействам. Содержание фтора в различных растениях колеблется от 0,1 мг до нескольких сот миллиграммов на кг сухой массы. К растениям, отличающимся особенно большим накоплением этого элемента, относятся чай, содержащий фтор в количестве 75-100 мг/кг и петрушка – 32 мг/кг сухой массы (Школьник М.Я., 1974).

Фтор накапливается дифференцированно и отдельными органами растений. Максимальное его содержание наблюдается в листьях и стеблях. По данным Т.М. Беяковой (1977), количество фтора в этих органах в среднем колеблется от 30 до 50 мг/100 г золы, реже до 70 мг/100 г. Плоды, за исключением редиса, содержат фтора меньше 30 мг/100 г золы. Большее количество элемента по сравнению с другими растениями содержат листья

капусты и плоды редиса. Вероятно, это связано с интенсивным поглощением воды этими растениями и с их систематическим поливом высокофторированными водами. Для установления связи между содержанием фтора в растениях и почвах Т.М. Белякова определила коэффициенты биологического поглощения (КБП) фтора, а также провела корреляционный анализ. На основании этих расчетов она установила, что фтор наиболее интенсивно накапливается в листьях капусты (КБП=0,3), плодах редиса (КБП=0,5) и мака (КБП=0,8). Значительно в меньшей степени он поглощается плодами картофеля, огурцов, помидоров, а также зерновыми культурами. Среднее значение КБП для культурных растений равно 0,2. Результаты определения фтора в растениях показали, что в культурных растениях этот элемент концентрируется в значительно меньших количествах, чем в некоторых видах естественной, особенно водной растительности (тростник, водоросли). Среднее значение КБП естественной растительности равно 0,6, т. е. оно в 3 раза превышает среднее значение КБП культурной растительности.

При миграции фтора в системе породы–почва–растения последние служат как бы биологическим экраном, накапливающим фтор, большая часть которого вновь возвращается в почву и участвует в новом цикле его биохимического круговорота. И лишь незначительная часть фтора отчуждается с урожаем или укосами и выпасами.

Фтор поглощается как корневой системой, так и листьями. Растворимые формы этого элемента поглощаются из почвы корнями растений пассивно и легко переносятся в растительных тканях. Это подтверждается данными по извлечению фтора растениями на полях, орошаемых фторсодержащими водами. В газообразной форме (HF) он поступает в растения через устьица листьев, а фториды, находящиеся в виде твердых частиц, поглощаются всей поверхностью надземных органов. Хотя растения довольно легко могут извлекать фтор из почв, биодоступность почвенного фтора значительно ниже фтора воздушных соединений (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Антагонизм ионов, являясь одним из видов взаимодействия между химическими элементами, не уступает по своему значению таким экологическим факторам в жизни растений, как температура, свет и вода. Ни один живой организм не в состоянии нормально функционировать в среде, где преобладал бы какой-либо элемент. Повышенное содержание фтора в питательной среде уменьшает поступление железа и усиливает поступление меди.

Большое значение для поглощения галогенов растениями и их метаболических процессов имеют конкурентные отношения между галогенами. Данные В.Ф. Портянко (1980) показывают, что элементы, принадлежащие к этому семейству, поглощаются корнями растений в зависимости от взаимодействия ионов. Самыми сильными антагонистами оказались фтор и иод. Корни растений, предварительно обработанные фтором, поглощали 25 % иода, 50 % хлора и 64 % брома по сравнению с контрольным вариантом. Обработка растений иодом ограничивала поступление фтора до 42 %, хлора – до 53,1, брома – до 64 %. Обработка корней бромом ограничивала поступление фтора до 47,5 %, хлора – до 83, иода – до 75 %. Таким образом, наиболее слабым антагонистом по отношению к своим аналогам оказался бром, за ним в возрастающем порядке располагались хлор, иод и фтор.

Фтор для растений является типичным ультрамикрэлементом. В низких концентрациях он оказывает положительное влияние на рост, развитие и продуктивность растений. Под воздействием этого элемента улучшается рост и повышается урожай горчицы, бобов, капусты и картофеля. Фтор в очень небольших количествах является необходимым элементом для кукурузы, гороха и томатов.

Относительно низкие уровни содержания фтора в растениях свидетельствуют о том, что им не свойственно его накопление на протяжении жизни одного или нескольких поколений. Существование же растений, являющихся явными накопителями этого элемента, указывает, с одной стороны, на то, что высокие концентрации фтора необходимы для нормальной их жизнедеятельности, а с другой стороны, на то, что при его избытке в почвах поглощается растениями в большем количестве, чем в обычных условиях (Белякова Т.М., 1977).

Несмотря на положительное влияние следовых количеств фтора на жизнедеятельность растительного организма, его соединения относятся к чрезвычайно токсичным. Фтор вообще считается наиболее опасным и наиболее фитотоксичным микрополлютантом среди других загрязняющих воздух веществ, таких, например, как CO_2 , SO_2 и NO_x . Фитотоксичность атмосферного фтора определяется экологическими и биологическими факторами, а также физико-химическими свойствами самого поллютанта (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Чрезвычайно токсичными для животных организмов являются фторорганические соединения, в частности фторацетаты. Существуют растения, накапливающие эти вещества. К таким растениям относятся южноафриканское растение гифблаар (*Dichapetalum*), а также *Acacia georginae*, *Gastrolobium grandiflorum*, *Palicourea marogravii*. Эти растения содержат монофторацетат, семена – ω -фторолеиновую кислоту и, возможно, в небольших количествах другие фтористые жирные кислоты с длинной цепью. Монофторацетат и ионы фтора найдены в *Dichapetalum toxicarium*. Синтез монофторацетата происходит в молодых листьях, а ионы фтора запасаются в маленьких листочках, примыкающих к цветкам, где затем образуются длинноцепные фтористые жирные кислоты. Как сердечный яд гифблаар занимает одно из первых мест среди ядовитых растений мира. Развитие симптомов отравления гифблааром у животных наблюдали очень редко, т. к. большинство из них погибает сразу после поедания этого растения, особенно если они вслед за этим принимают воду. Заболевание, как правило, проявлялось в мышечных подергиваниях, затрудненном дыхании и сердечной слабости. Никаких специфических изменений в органах животных после их смерти не отмечалось. Встречается гифблаар в тех районах, где в воде и почве содержится много фтора. Разновидность *Dichapetalum toxicarium* – кустарник, встречающийся в Сьерра-Леоне. Плоды его чрезвычайно токсичны и используются как отравы для крыс; токсичность обусловлена содержанием ω -фтороктадеценовой кислоты.

Причиной токсичности фторацетата (и других фторуглеродных соединений) является его очень легкое превращение в фторцитрат в организме. Фермент аконитаза (находящийся в митохондриях) участвует в превраще-

нии цис-аконитата в лимонную или изолимонную кислоту. Реакции между фторцитратом и аконитазой, а также между обычным цитратом и аконитазой конкурируют друг с другом, и, следовательно, фторцитратное отравление характеризуется накоплением лимонной кислоты.

Другим типом известных фторорганических высокоактивных соединений являются фторфосфаты. Эти эфиры угнетают действие холинэстеразы, которая гидролизует ацетилхолин. Диизопропил-фторфосфат действует на ферменты в чрезвычайно малой концентрации (порядка $1 \cdot 10^{-7}$ М на холинэстеразу). Подобное угнетение вызвано не фторид-ионом (образующимся при гидролизе), потому что для 50 %-ного ингибирования действия холинэстеразы необходима высокая концентрация фтористого натрия ($1 \cdot 10^{-2}$ М).

Наиболее значимое влияние фтора на метаболизм растений, по мнению А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), проявляется в:

- снижении темпов поглощения кислорода;
- расстройстве респираторной деятельности;
- снижении ассимиляции (питательных веществ);
- уменьшении содержания хлорофилла;
- ингибировании синтеза крахмала;
- подавлении функции пиррофосфатазы;
- изменении метаболизма клеточных органелл;
- повреждении клеточных мембран;
- разрушении ДНК и РНК;
- синтезе фторацетата – наиболее токсичного соединения фтора.

Газообразные фториды, поступая через устьица, могут воздействовать на их функционирование. Так, в работе В.В. Рооваiah и Н.Н. Wiebe (1973) показано, что устьица *Glycine max* после воздействия $0,15 \text{ млн.}^{-1}$ HF в течение 1 ч закрываются, через 4 ч экспозиции эффект усиливается. Одновременно с закрыванием устьиц сильно снижается скорость транспирации, что вызывает увеличение водоабсорбционного потенциала и повышение температуры листьев.

Фтор снижает интенсивность фотосинтеза и ингибирует активность реакции Хилла в хлоропластах (Ballantyne D.J., 1972). Низкая концентрация фторидов ($1,3\text{-}12,4 \text{ млрд.}^{-1}$) вызывает небольшое уменьшение количества хлорофилла **а** и хлорофилла **б**, однако при прекращении воздействия содержание хлорофиллов быстро достигает нормального уровня, что указывает на ингибирование синтеза хлорофилла.

Фториды могут и стимулировать, и ингибировать дыхание растений. Интенсивность дыхания и активность аденозинтрифосфатазы (АТФ-азы) из изолированных митохондрий изменяются под действием фторидов, как и дыхание интактных тканей, а митохондриальное фосфорилирование ингибируется вне зависимости от того, ингибируется ли или стимулируется тканевое дыхание. Кроме того, под воздействием фторидов происходит разбухание митохондрий и выход белков. На митохондриях *Brassica oleracea* и *Glycine max* показано, что фтористый калий ингибирует преимущественно окисление сукцината, чем окисление малата и НАДФН, это обусловлено тем, что сукцинооксидаза ассоциирована с мембранами, а малатоксидаза локализована в матриксе. Изменение дыхания растений,

происходящее под действием фторидов, может быть связано и с их влиянием на активность окислительных ферментов.

S.F. Yang и G.W. Miller (1963) выявили влияние фтора на аминокислотный метаболизм растений. В их опыте появление некрозов на листьях *Glycine max* под действием фтористого водорода сопровождалось увеличением содержания в них свободных аминокислот и аспарагина. Значительное увеличение свободных аминокислот и аминов (аспарагин/глутамин) происходит и в иглах *Picea abies* на всех стадиях повреждений, индуцированных фтористым водородом. Как показал аминокислотный анализ, при воздействии фтора уменьшается исключительно лишь содержание аланина, возможно, за счет ингибирования эндоплазматической активности. Наблюдаемое под действием элемента увеличение содержания свободных аминокислот может происходить как за счет усиления распада клеточных белков, так и за счет ингибирования белкового синтеза или за счет того и другого одновременно. J.M. Ravel, R.D. Mesteller и B. Hardest (1966) показали подавление фтористым натрием начального связывания аминоацил-т-РНК с рибосомами ретикулоцитов. Найдено, что подавление включения валина в белок с препаратов рибосом, предварительно обработанных фтористым натрием, происходит быстрее, чем препаратов нормальных рибосом. Это позволяет предположить, что фтор подавляет инициацию, а не рост полипептидной цепи. Дальнейшие эксперименты показали, что фтористый натрий подавляет неферментативное связывание C^{14} фенилаланил-т-РНК к комплексу поли-У с рибосомами. Ферментативное связывание т-РНК с этим комплексом, зависящее от гуанинтрифосфорной кислоты, также подавляется фтористым натрием (Школьник М.Я., 1974). C.W. Chang (1970) установил, что фтористый натрий вызывает уменьшение размеров свободных и связанных рибосом, а также содержания рибосомальных белков и РНК. По его мнению, дезорганизация рибосомальных систем происходит за счет активности рибонуклеазы (РНК-азы), стимулированной действием фтора.

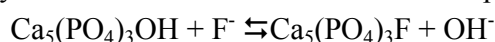
Избыточные концентрации фтора в окружающей среде оказывают влияние на метаболизм жирных кислот и липидов растений. D. Yse-Meiler (1975) наблюдал значительное повышение активности неспецифической эстеразы в листьях растений, находящихся на различном расстоянии от источника выброса фторидов. Повышение активности эстеразы может влиять на метаболизм липидов, в частности, на их включение в мембраны растений. L.K. Simola и K. Koskimies-Soininen (1980) установили, что фтор действует на состав жирных кислот фракций липидов. Высокие концентрации фтора в окружающей среде приводят к увеличению содержания пальмитиновой кислоты и снижению содержания линоленовой кислоты во всех фракциях липидов, в то время как содержание линолевой кислоты снижается в глико- и нейтральных липидах. Авторы предполагают, что фториды ингибируют элонгацию жирных кислот. Однако, по мнению С.С. Мальхотра и А.А. Хан (1988), действие фтора этим не ограничивается. Под его воздействием увеличивается концентрация стеариновой и олеиновой кислот во многих липидных фракциях. Из этого следует, что ингибирование элонгации цепей – не единственный результат действия фтора и что снижение содержания жирных кислот может также происходить за счет ингибирования активности десатураз.

Окуривание растений фтористым водородом вызывает в них изменение содержания сахаров, полисахаридов и органических кислот. Некоторые изменения углеводов и органических кислот могут быть объяснены прямым действием фтора на различные ферменты, задействованные в их метаболизме. В частности, имеются данные о действии этого элемента на такие ферменты, как глюкозо-6-фосфат дегидрогеназа, эндолаза и фосфоглюкомутаза. S.F. Yang и G.W. Miller (1963) провели тщательные исследования по изучению влияния фторидов на метаболические процессы, связанные с обменом сахаров, органических кислот и аминокислот. Установлено, что обработанные фтором листья содержат больше редуцирующих сахаров и меньше сахарозы, чем нормальные. Содержание органических кислот в некротических и хлорозных листьях выше, чем в листьях контрольных растений; особенно сильно повышается содержание яблочной и малоновой кислот. Более значительное увеличение количества яблочной кислоты по сравнению с лимонной, обнаруженное в данном случае, противоположно результатам, наблюдаемым в хлорозных тканях при недостатке железа и никеля. Содержание большинства свободных аминокислот, особенно аспарагина, аспарагиновой кислоты и глутамина в некротических листьях значительно выше, чем у здоровых. Пипеколиновая кислота накапливается только в некротических тканях и совершенно отсутствует в нормальных листьях. Дыхательный коэффициент в обработанных фторидами листьях падает почти моментально после обработки, но при сильном отравлении он сильно повышается и достигает уровня контроля. Изучение влияния ингибирующих концентраций фторида на активность трех ферментов, участвующих в синтезе сахарозы, – фосфоглюкомутаза, уридинфосфатглюкозопирофосфорилазы и уридинфосфатфруктозотрансгликозидазы, показало, что только фосфоглюкомутаза значительно ингибируется фторидами, что и может быть причиной угнетения синтеза сахарозы. Фосфоглюкомутаза ингибируется фторидами в семь раз сильнее, когда активатором фермента служат ионы магния, а не ионы марганца. Было обнаружено также повышение фосфоенолпируваткарбоксилазной активности и увеличение скорости темновой фазы фиксации углекислоты в некротических пятнах, страдающих от фтора листьев. Авторы видят именно в этом возможную причину накопления органических кислот и аминокислот в пораженных растениях. Они высказывают предположение, что в страдающих от избытка фтора растениях могут синтезироваться ненормальные белки из-за утилизации ненормально накапливающихся свободных аминокислот.

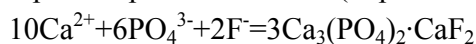
Основываясь на данных L.H. Weinstein (1957), можно утверждать, что чувствительные к воздействию фтора растения повреждаются при содержании его в листьях от 20 до 150 мг/кг сухой массы, менее чувствительные растения могут переносить до 200 мг/кг, а очень устойчивые не испытывают негативных воздействий при содержании этого элемента не более 500 мг/кг.

Фтор относят к биогенным элементам. В организме человека содержится около 7 мг ($\sim 10^{-5}$ %) фтора. Соединения этого элемента концентрируются в костной ткани, ногтях, зубах. В состав зубов входит около 0,01 % фтора, причем большая часть приходится на эмаль, что связано с присутствием в ней труднорастворимого фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Интерес к биологическому

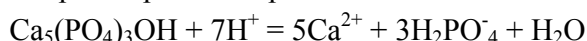
действию фтора связан, прежде всего, с проблемой зубных болезней, т. к. фтор предохраняет зубы от кариеса. Минеральную основу зубных тканей – дентина составляют гидроксилапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, хлорапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ и фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Фтор-ион легко замещает гидроксид-ион в гидроксилапатите, образуя защитный эмалевый слой более твердого фторапатита:



Кроме того, фторид-ионы способствуют осаждению фосфата кальция, тем самым, ускоряя процесс реминерализации (образования кристаллов):



Кариес начинается с образования на поверхности зуба поврежденного участка эмали в виде пятна. Под действием кислот, вырабатываемых бактериями, происходит растворение гидроксилапатитной компоненты эмали:



Обогащение питьевой воды фтором, т. е. фторирование воды с целью доведения содержания в ней фтора до нормы (1 мг/л), приводит к значительному снижению заболеваемости населения кариесом зубов.

Немалую роль фтор играет в углеводном и фосфорно-кальциевом обмене в организме человека и животных. Определенное влияние этот элемент оказывает и на деятельность ферментов и целых ферментативных систем организма. В частности, этот элемент оказывает тормозящее действие на гидролиз гексозо-дифосфорной кислоты и является ингибитором образования молочной кислоты. По данным П.А. Власюка (1969), фтор ингибирует эналазу, фосфоглюкомутазу, фосфатазу.

Вреден не только недостаток, но и избыток фтора. При содержании фтора в питьевой воде выше предельно допустимой нормы (1,2 мг/л) зубная эмаль становится хрупкой, легко разрушается, и появляются другие симптомы хронического отравления фтором – повышение хрупкости костей, костные деформации и общее истощение организма. Возникающее в этом случае заболевание называется флуорозом (Книжник А.З., Берлянд А.С., Ершов Ю.А., 2000).

Баланс фтора для условного человека: поступление с пищей и водой 1,8 мг/сут.; выделение с мочой, калом и потом соответственно 1,0; 0,15 и 0,65 мг/сут. (Москалев Ю.И., 1985).

4.4.52. Хром

Хром в незначительных количествах содержится во всех живых организмах и является необходимым для их нормального функционирования, однако повышенное количество оказывает токсичное влияние.

**О.Н. Краснокутская, М.А. Кузьмич,
Л.П. Выродова, 1990**

4.4.52.1. Химия и история открытия хрома

Хром – химический элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 24 и атомной массой 51,9961; металл голубовато-стального цвета. В природе встречаются четыре ста-

бильных изотопа хрома: ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr и ^{54}Cr , относительная распространенность которых в природе составляет соответственно 4,31, 87,76, 9,55 и 2,38 %. Кроме того, известны искусственные радиоактивные изотопы хрома с массовыми числами 45-49, 51, 55, 56, из которых наиболее важен ^{51}Cr с периодом полураспада 27,8 сут.

Электронная структура атома хрома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$; атомный радиус 124,9, ионный: Cr^{2+} – 84, Cr^{3+} – 64, Cr^{4+} – 56 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,66, по Оллреду 3,72; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,45, по Клементи 5,13, по Фрезе-Фишеру 6,92 (Эмсли Дж., 1993).

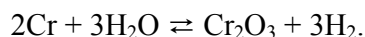
Своеобразной родиной хрома оказалась Сибирь. Там в 1765 г. петербургский естество испытатель, академик П.С. Палласс обнаружил оранжево-красный минерал, который он назвал крокоитом. Впервые химический анализ этого минерала сделал в 1766 г. немецкий химик И. Леман, в то время проживавший в Петербурге. Вывод ученого был таков: в крокоите содержится свинец, загрязненный примесями. Эти примеси не могли быть чем-либо иным, нежели хромом, ведь крокоит – это хромат свинца PbCrO_4 . Но И. Леману не суждено было установить состав минерала.

Вторично с крокоитом столкнулся в 1770 г. П.С. Паласс, описавший его месторождения на Урале в Березовском руднике. «Эта свинцовая руда, – писал он, – бывает разного цвета, но чаще имеет цвет киновари. Кристаллы этого тяжелого минерала, имеющие форму неправильных пирамид, вкраплены в кварц, словно маленькие рубины...» П.С. Паласс был не только минералогом, но и прекрасным географом и неутомимым путешественником. Именно благодаря ему минерал крокоит стал доступным для исследований в лабораториях европейских стран. Так он попал в лабораторию крупнейшего французского химика того времени Л.Н. Воклена. После нескольких неудачных попыток ученому сопутствовала удача. В 1797 г., разлагая крокоит минеральными кислотами, он впервые получил, наряду с солью свинца, кислоту красного свинца, позднее названную хромовой кислотой; последняя при сплавлении с бурой давала красивый зеленый перл. Новый металл, полученный Л.Н. Вокленом в виде серого порошка путем сильного нагревания хромовой кислоты с углем в графитовом тигле, был назван хромом (от греч. *chroma* – цвет), поскольку соединения этого элемента многоцветны. Спустя много лет Д.И. Менделеев писал в «Основах химии», что уральская красная хромовая руда, или хромово-свинцовая соль, оказалась для Л.Н. Воклена источником для открытия хрома, которому он дал название, происходящее от греческого слова, означающего «крашу» (по причине ярких цветов, свойственных соединениям этого элемента). Справедливости ради, нужно сказать, что название хром для нового элемента предложили соотечественники Л.Н. Воклена – А. Фуркруа и Р. Аюи.

Металлический хром впервые был получен А. Беккерелем в 1843 г. электролитическим путем. В 1893 г. А. Муассан выделил металлический хром, восстанавливая Cr_2O_3 углем в электрической печи, а в 1898 г. В.М. Гольдшмидт получил хром из Cr_2O_3 алюмотермическим способом (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

В химических соединениях хром наиболее часто проявляет степени окисления +2, +3, +6, среди них наиболее устойчивы Cr^{3+} ; известны от-

дельные соединения, в которых этот элемент имеет степени окисления +1, +4, +5. Хром химически малоактивен. В обычных условиях он устойчив к кислороду и воде, но соединяется с фтором, образуя CrF_3 . При температуре 600°C хром реагирует с парами воды:



При температуре выше 600°C фтор взаимодействует с азотом давая Cr_2N и CrN ; углеродом – Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 ; серой – Cr_2S_3 . При сплавлении с бором образует борид CrB , с кремнием – силициды Cr_3Si , Cr_2Si_3 и CrSi_2 , с фосфором – Cr_3P . Разбавленная серная кислота действует на хром с выделением водорода, а концентрированная серная кислота действует на хром при нагревании с выделением SO_2 . Металлический хром пассивируется концентрированной азотной кислотой, царской водкой, хлором, бромом и кислородом при комнатной температуре; аналогичный процесс имеет место при анодном окислении. Со многими металлами хром дает сплавы.

С увеличением степени окисления возрастают кислотные и окислительные свойства хрома. Производные Cr^{2+} – очень сильные восстановители. Ион Cr^{2+} образуется на первой стадии растворения хрома в кислотах или при восстановлении Cr^{3+} в кислом растворе цинком. Гидрат закиси $\text{Cr}(\text{OH})_2$ при обезвоживании переходит в $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Соединения Cr^{3+} устойчивы на воздухе; могут быть и восстановителями, и окислителями. Гидроокись $\text{Cr}(\text{OH})_3$, вернее $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – амфотерное соединение, образующее соли с катионом Cr^{3+} или соли хромистой кислоты HCrO_2 – хромиты (например, KCrO_2 , NaCrO_2). Соединения Cr^{6+} : хромовый ангидрид CrO_3 , хромовые кислоты и их соли, среди которых наиболее важны хроматы и дихроматы – сильные окислители. Хром образует большое число солей с кислородсодержащими кислотами. Известны комплексные соединения хрома; особенно многочисленны комплексные соединения Cr^{3+} , в которых хром имеет координационное число 6. Существует значительное число перекисных соединений хрома (Сучков А.Б., 1978).

4.4.52.2. Биогеохимия хрома

Кларк хрома земной коры равен 0,02 %, почвы – 0,019, морской воды – $2 \cdot 10^{-9}$, растений – $5 \cdot 10^{-4}$, животных – $1 \cdot 10^{-5}$; талассофильность – $2 \cdot 10^{-7}$; технофильность – $2 \cdot 10^8$ (Виноградов А.П., 1957; Перельман А.И., 1989).

Хром относится к весьма распространенным элементам. Он находится в виде соединений в различных минералах. Спектральным методом установлено присутствие хрома на Солнце, звездах и в метеоритах. Часто хром сопутствует железу или замещает алюминий, трехвалентное железо и другие элементы в различных минералах. Известно 25 минералов хрома, важнейшие из них – хромит FeCr_2O_4 , крокоит PbCrO_4 , уваровит $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$, стихтит $2\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Cr}(\text{OH})_3$, лопецит $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добрелит $\text{FeS} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_2$, вокеленит, кочубеит, камереит, волконскоит и клинохлор (Рипан Р., Четяну И., 1972).

Хром более характерен для мантии Земли, т. к. ультраосновные породы, которые ближе всего по составу к мантии Земли, обогащены этим элементом – 1600-3400 мг/кг (табл. 123; Кабата-Пендиас А., Педиас Х., 1989).

Таблица 123. **Содержание хрома в магматических и осадочных горных породах, мг/кг**

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	1600–3400	Глины	80–120
Основные	170–200	Сланцы	60–100
Средние	15–50	Песчаники	20–40
Кислые	4–25	Известняки	5–16

Хром образует массивные и вкрапленные руды в ультраосновных горных породах; с ними связано образование крупнейших месторождений этого элемента. В основных породах содержание хрома достигает лишь 170–200 мг/кг, еще меньше его в средних (15–50 мг/кг) и кислых (4–25 мг/кг) породах.

Хром содержится во всех природных объектах. В приземном слое воздуха над свободными от воздействия промышленных предприятий областями содержание хрома составляет $n \cdot 10^{-3}$ нг/м³ (Добровольский В.В., 1983). В атмосферу хром поступает от естественных источников и в значительных количествах в результате антропогенной деятельности. Основные источники поступления этого элемента в атмосферу – заводы по производству железа, стали и ферросплавов (80 % от общего выброса), а также предприятия, сжигающие уголь и нефть (15 %). За счет естественных источников – пыли ветровой эрозии и вулканов – в атмосферу Европы поступает ~34 т хрома в год (Краснокутская О.Н., Кузьмич М.А., Выродова Л.П., 1990).

В незагрязненных озерах и реках концентрация растворенного хрома обычно колеблется в пределах 1–2 мкг/л, а в океане – 0,05–0,5 мкг/л. Более высокие количества (5–50 мкг/л) обнаружены в некоторых крупных реках, протекающих через индустриальные районы, и в прибрежных водах морей. Это обычно связано со сбросом в них стоков крупных промышленных предприятий. За счет антропогенных источников установлено повышение уровня содержания хрома и в донных осадках (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

В природных водах хром находится в разных формах. При общем содержании хрома в морской воде от 0,89 до 7,40 мкг/л доля трехвалентного, шестивалентного и связанного с органическим веществом хрома составляла соответственно 0,11–0,24, 0,29–0,39 и 0,43–0,59 мкг/л. В водных системах трехвалентный хром способен мигрировать в виде комплексных соединений, в коллоидном состоянии и с механическими взвесями; для шестивалентного хрома характерна миграция в форме анионов, в виде истинных растворов (Якушевская И.В., 1973). Миграция хрома в водных системах идет в основном в растворенном виде, что подтверждает и коэффициент водной миграции (равный отношению концентрации элемента в сухом остатке воды и в породе), составляющий 0,24. По вычисленному коэффициенту миграции хром относится к подвижным элементам. Основным источником поступления растворимых форм соединений хрома в океан является водный сток; ежегодно с речным стоком в океан попадает 37 тыс. т хрома (Добровольский В.В., 1983; Котова А.С., 1971).

Биохимические циклы хрома подробно изучены на примере пресных и соленых водоемов. Два главных окислительных состояния хрома в природных водах – это Cr^{3+} и Cr^{6+} . В кислородсодержащих водах термодинамически устойчив Cr^{6+} . Однако Cr^{3+} , благодаря кинетической стабильности, может присутствовать в связанной с твердыми частицами форме. Условия взаимного перехода Cr^{3+} и Cr^{6+} близки к условиям природных вод. Cr^{6+} легко восстанавливается в присутствии двухвалентного железа, растворенных сульфидов и некоторых органических веществ, содержащих SH-группы. Cr^{3+} , напротив, быстро окисляется лишь при большом избытке MnO_2 и медленно – кислородом в условиях природных вод. Поведение хрома зависит как от pH, так и от окислительно-восстановительного потенциала. Так, при одном и том же значении Eh=500 мВ в интервале pH 5-7 преобладает Cr^{3+} , а при pH>7 – Cr^{6+} . На поведение хрома существенное влияние оказывают также присутствующие в воде органические вещества (Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002).

Дж.В. Мур и С. Рамамурти (1987) предложили модель, аппроксимирующую круговорот хрома в морской воде. На рисунке 127 приводим эту модель в модификации Д.С. Орлова, Л.К. Садовниковой и И.Н. Лозановской (2002).

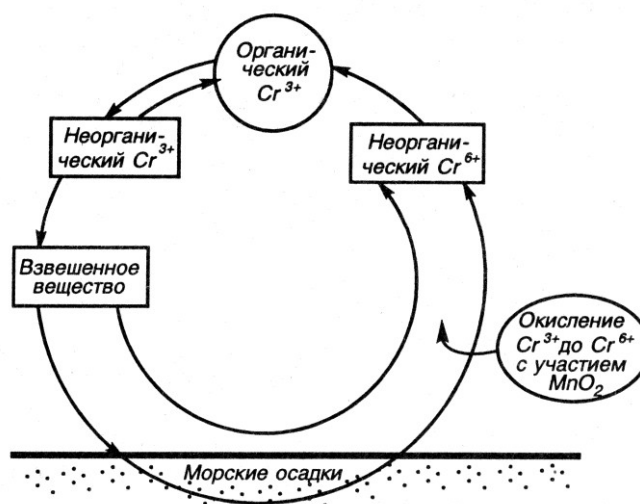


Рис. 127. Круговорот хрома в морской воде

По данным Е. Nokayama, Н. Tokoro, Т. Kuwamoto и др. (1981), в морской воде 10-20 % хрома присутствует в неорганической форме Cr^{3+} , 25-40 % – Cr^{6+} и 45-65 % в органических формах.

Хром в почве обычно содержится в количестве 2-50 мг/кг, а в сильно загрязненных почвах его концентрация может достигать 20000 мг/кг; предельно допустимая концентрация – 100 мг/кг (Рэуце К., Кырстя С., 1986).

По данным А.П. Виноградова и Г.Г. Бергмана (1949), в почвах бывшего СССР в среднем содержится около $1,9 \cdot 10^{-2}$ % хрома. В почвах тундры его содержание колеблется в пределах $5 \cdot 10^{-4}$ - $2,3 \cdot 10^{-2}$ %; дерново-подзолистых – $2,2 \cdot 10^{-3}$ - $2,95 \cdot 10^{-2}$ %;

серых лесных – $2,7 \cdot 10^{-3}$ – $7,6 \cdot 10^{-2}$; черноземах – $1,6 \cdot 10^{-2}$ – $6,3 \cdot 10^{-2}$; красноземах – $1 \cdot 10^{-2}$ – $2,6 \cdot 10^{-2}$; сероземах и каштановых почвах – $1,1 \cdot 10^{-2}$ – $5,7 \cdot 10^{-2}$ %.

Поведение хрома в почвах в значительной степени зависит от его валентного состояния. В пределах Eh и pH, соответствующих почвам, хром может существовать в четырех состояниях: трехвалентных формах в виде Cr^{3+} и CrO_2^- и шестивалентных – CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Трехвалентный хром по поведению в почвах и химическим свойствам очень похож на алюминий, особенно по отношению к изменению кислотности среды. На основании модельных экспериментов, проведенных R.J. Bartlett, J.M. Kimble (1976), установлено, что растворимость трехвалентного хрома значительно уменьшается при $\text{pH} > 4$, а при $\text{pH} 5,5$ начинается его осаждение (рис. 128).

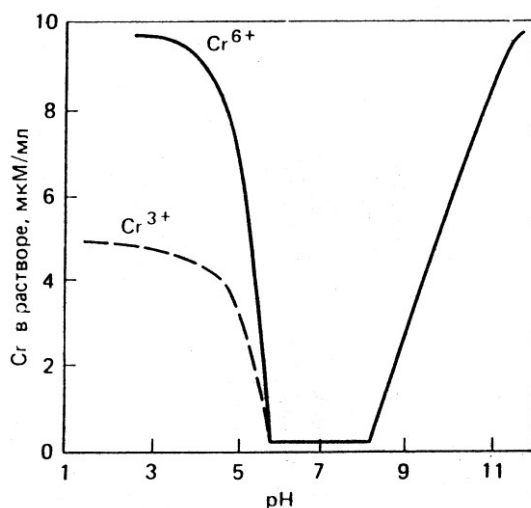
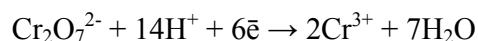


Рис. 128. Растворимость соединений трех- и шестивалентного хрома в зависимости от pH

Чрезвычайно низкая растворимость $\text{Cr}(\text{OH})_3$ при $\text{pH} > 5,5$ предохраняет его от вымывания в грунтовые воды и поглощения растениями. В почвенных растворах Cr^{2+} и Cr^{3+} могут образовывать аквакатионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а Cr^{6+} – полиоксоанионы или частицы состава $(\text{Cr}_4\text{O}_{13})^{2-}$. В щелочной среде возможны лишь монооксоанионы – CrO_4^{2-} . В кислой среде соли Cr^{6+} – сильные окислители, что определяет их поведение:



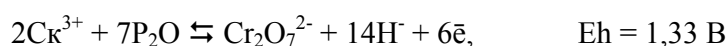
Хром и его соединения поглощаются гумусом и глинистыми минералами с образованием сложных комплексных соединений (Хабарова Т.В., Хабаров В.А., 1998). Из глинистых минералов наибольшей адсорбирующей способностью катионов трехвалентного катиона хрома обладает монтмориллонит, наименьшей – каолинит. Все остальные минералы располагаются в следующем порядке по возрастанию способности поглощать Cr^{3+} : иллит < дикит < галлуазит < аттапульгит < нонтронит. Наилучшими десорбентами трехвалентного хрома являются катионы алюминия, за ним сле-

дуют $Mg > NH_4 > K > Na$. До 5 % хрома может фиксироваться кварцевым песком из растворов $CrCl_3$, $Cr(SO_4)_3$ и $K_2Cr_2O_7$ (Любимова И.Н., 1979).

Из органических соединений в комплексообразовании принимают участие аминокислоты, кислоты жирного ряда (двухосновные, оксикислоты), ароматические соединения (полифенолы, галловые кислоты), гетероциклические вещества типа хинолина, гуминовые и фульвокислоты. Хром образует с гуминовыми кислотами довольно прочные комплексы, более прочные, чем с медью.

На процесс образования комплексов трехвалентного хрома с органическим веществом существенное влияние может оказать известкование и внесение в почву фосфора. R.J. Bartlett и J.M. Kimble (1976) показали, что в пиродифосфатную вытяжку переходило 65 % добавленного в почву трехвалентного хрома, 36 % перешло в вытяжку в вариантах, где хром вносили до обработки почв фосфором и известью, и только 6 % там, где хром внесли после известкования и добавления фосфора. Возможно, обработка почв известью и фосфором превращает связанный с органическим веществом хром в неорганический гидроксид и фосфат.

Добавленный в почву или существующий в ней трехвалентный хром может окисляться до шестивалентного. Окисление способствует переходу малоподвижного в почвенных условиях трехвалентного хрома в мобильный, более токсичный Cr^{6+} :



Акцептором электронов может выступать марганец: Mn^{3+} , Mn^{4+} . Авторами показано, что окисление уменьшается с увеличением pH. Необходимо отметить, что окислительную способность проявляет только свежая почва при полевой влажности. Окисление трехвалентного хрома постоянно происходит в условиях, характерных для большинства почв. Однако в кислых почвах, в которых марганец существует в основном в восстановленной форме, окисления не отмечалось. Не происходит окисление и в почвах, обедненных марганцем.

Согласно приведенным в обзоре О.Н. Краснокутской, М.А. Кузьмича и Л.П. Выродовой (1990) данным, шестивалентный хром может существовать в виде хромат-иона CrO_4^{2-} в щелочных почвах с pH 8-9, в пустынных условиях, в присутствии вод с повышенным содержанием кислорода. При этом соединения шестивалентного хрома могут свободно мигрировать с водными потоками. Поглощение растворимого и токсичного Cr^{6+} , формирующегося в почвах или добавленного к ним, может происходить в результате процессов образования труднорастворимых соединений, анионной адсорбции и восстановления с последующим осаждением трехвалентного хрома. Значительная роль в поглощении растворимого Cr^{6+} принадлежит адсорбции. Хромат-ион формирует двухядерные мостиковые комплексы с гетитом или окислами алюминия и другими почвенными коллоидами с положительно заряженной поверхностью. Хромат-ион может также быть адсорбирован путем лигандного обмена, подобно обмену MoO_4^{2-} на полуторных окислах железа и алюминия, но не аккумулируется на частицах марганца. Способность шестивалентного хрома соосаждаться с гидроокисью железа

координационным присоединением гидролизированных ионов Cr^{6+} к $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отмечена в интервале рН 5,5 до 13,9. Механизм осаждения хромат-ионов гидроокисями железа и алюминия объясняется адсорбцией, но в зависимости от условий протекания процесса не исключена возможность хемосорбции. Адсорбция шестивалентного хрома зависит от величины рН: с возрастанием кислотности увеличивается адсорбция хромат-ионов, что, вероятно, связано с количеством положительных зарядов на почвенных коллоидах. В присутствии HPO_4^{2-} и SO_4^{2-} адсорбция Cr^{6+} значительно уменьшается; при избытке фосфат-ионов в равновесном растворе адсорбция прекращается полностью. В. James и R. Bartlett (1979) связывают это с тем, что фосфат- и хромат-ионы конкурируют за одни и те же адсорбционные места.

По мнению О.Н. Краснокутской, М.А. Кузьмича, и Л.П. Выродовой (1990), в почвах возможно восстановление шестивалентного хрома в трехвалентную форму. В качестве восстановителя в аэрируемых почвах будут выступать легкоокисляемые органические вещества, а в анаэробных условиях эту роль будут выполнять восстановленные железо и сера (Fe^{2+} и S^{2-}). В обоих случаях низкие значения рН благоприятствуют быстрому восстановлению. Активно восстановление происходит в почвах, богатых органическим веществом; для почв, лишенных его, получены отрицательные результаты.

Формы, подвижность и миграция соединений хрома в почве определяются: 1) содержанием и характером соединений его в почвообразующих породах; 2) составом и условиями формирования почвы, содержания в ней глинистых минералов, свободных полутораокисей железа, алюминия, реакции среды, водного и окислительно-восстановительного режимов; 3) равновесием между органическими и минеральными элементами в системе почва–растение. Цикл хрома в почве можно изобразить в виде схемы (рис. 129; Любимова И.Н., 1979).

В почвах хром представлен следующими формами его соединений: 1) неподвижный; 2) прочносвязанный в составе первичных и частично вторичных глинистых минералов, с полуторными гидроокислами железа и алюминия; 3) обменносвязанный на поверхности полуторных окислов и глинистых минералов; 4) связанный с органическими компонентами почв; 5) водорастворимые соединения.

Легкорастворимые и обменные формы хрома, появляющиеся спонтанно в результате биологических процессов, воздействия корневой системы, микроорганизмов, наличия в почвенном растворе органических кислот и углекислоты, – эфемерны. Сорбированные, вначале непрочно, ионы хрома образуют химические труднорастворимые соединения (хемосорбированное состояние) и со временем окклюдированы гидроокисями железа, алюминия, прочно фиксируются гумусом (Любимова И.Н., 1979).

Валовое содержание хрома в почвах зависит от содержания элемента в почвообразующей породе, а распределение – от почвообразовательного процесса. Распределение хрома по почвенному профилю практически не зависит от содержания гумуса, а находится в зависимости от механического состава, в частности, накопление элемента связано с наличием илистой фракции. В почвах дерново-подзолистой зоны в результате процессов оподзоливания происходит обеднение верхней части профиля тонкодисперсными частицами и соединениями полуторных окислов, которые выносятся и концентрируют-

ся в иллювиальных горизонтах. Вместе с ними передвигается и хром, поэтому распределение и содержание его в этих почвах идет параллельно изменению в них количества железа, алюминия и илистой фракции. Относительное содержание хрома в илистой фракции этих типов почв ниже всего в горизонте A_2 , наибольшее – в горизонтах B и C . Распределение хрома по профилям каштановой и солонцовой почв равномерное. В верхних горизонтах черноземов накопления хрома не отмечено, но может иметь место увеличение его содержания в карбонатных и надкарбонатных горизонтах. В лугово-глеевых и дерново-глеевых почвах, образовавшихся под травянистой растительностью, отмечается обогащение гумусовых горизонтов и закономерное уменьшение содержания хрома с глубиной. Н.Н. Приходько (1977) объясняет такой характер распределения элемента в этих почвах биогенной аккумуляцией. Для бурых лесных и бурых псевдоподзолистых почв, образовавшихся под древесной растительностью, характерно уменьшение содержания хрома в верхних гумусовых горизонтах по сравнению с почвообразующей породой. Равномерное распределение хрома по почвенному профилю или постепенное увеличение содержания элемента к почвообразующей породе для основных типов почв отмечается многими авторами (Краснокутская О.Н., Кузьмич М.А., Выродова Л.П., 1990).

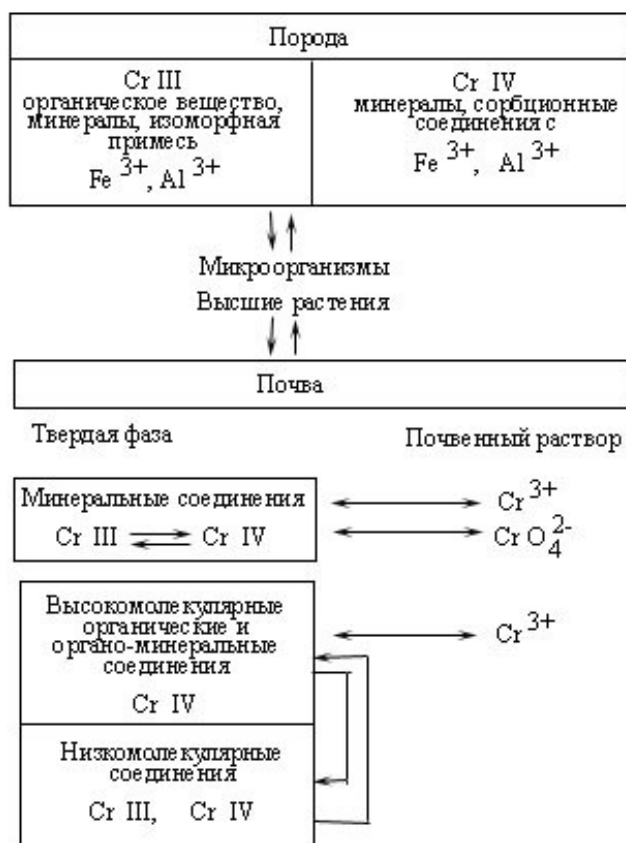


Рис. 129. Цикл хрома в почве

В результате антропогенного загрязнения отмечается возрастание содержания хрома в поверхностном слое почв. Главными его источниками являются некоторые промышленные отходы (гальванические осадки, отходы кожевенных заводов и производств, где хром используется в составе пигментов и красителей) и осадки сточных вод. Поступающий из техногенных источников хром обычно накапливается в тонком поверхностном слое почв (Кабата-Пендиас А., Педиас Х., 1989).

Наличие хрома в растениях было установлено спектрофотометрически еще в 1900 г. Как выяснилось позже, хром относится к важнейшим биогенным элементам и постоянно входит в состав всех без исключения низших и высших растений (Школьник М.Я., 1978). Содержание этого элемента в высших растениях изменяется в широких пределах и в значительной степени зависит от их ботанической принадлежности и фазы развития (табл. 124; Кабата-Пендиас А., Педиас Х., 1989). Хром концентрируется в вереске ($4 \cdot 10^{-3}\%$) и сосне ($3 \cdot 10^{-3}\%$). Для остальных видов древесных растений содержания его очень близки – $(1-2) \cdot 10^{-3}\%$ (Лукашев К.И., Петухова Н.Н., 1970).

Таблица 124. Содержание хрома в растениях, мг/кг сухой массы

Культура	Исследуемая ткань	Содержание
Пшеница	зерно	0,014–0,2
Рожь	зерно	0,054
Гречиха	семена	0,03
Сахарная кукуруза	зерно	0,15
Фасоль	бобы	0,15–0,27
Капуста	листья	0,0013
Салат-латук	листья	0,008
Лук	луковицы	0,002
Картофель	клубни	0,021
Томат	плоды	0,074
Яблоня	плоды	0,013
Апельсин	плоды	0,029
Люцерна	надземная часть	0,101–0,91

Поступая в растения, хром распределяется по органам неравномерно. В опытах с фасолью максимальное накопление хрома отмечено в корнях, высокое содержание обнаружено в первичных листьях, в каждом последующем листе оно снижалось. Наименьшее количество хрома отмечено в стручках, причем содержание в них более чем на два порядка меньше, чем в первичных листьях (Ramachandran V., D'Soura T.J., Mistry K.B., 1978). В листьях он присутствует в виде низкомолекулярного комплекса, не связанного с субклеточными структурами (Школьник М.Я., 1978). В растениях винограда содержание хрома по органам убывало в следующем порядке: листья > лоза > корни > ягоды. При этом отмечено, что в течение вегетационного периода содержание хрома в листьях существенно изменялось: оно сравнительно велико в начале роста побегов, а к концу фазы цветения и в начале формирования ягод – минимальное, затем его количе-

ство вновь возрастает, достигая максимума к периоду созревания, и вновь снижалось к зрелости (Викторова Г.М., 1974).

Для большинства высших растений хром отнесен, по классификации А.И. Перельмана (1989), к группе слабого накопления и среднего захвата и имеет коэффициент биологического поглощения около 1, а для разнотравья – к группе энергично накапливаемых элементов с коэффициентом 29. Существуют, однако, и растения, устойчивые к высокому содержанию хрома в почвах, встречающиеся исключительно на хромитовых месторождениях. Так, например, растения *Oxymum adfendent* распространены исключительно на почвах хромовых месторождений; они способны накапливать в своих органах значительные количества этого элемента, и являются индикаторами месторождений хромовых руд. Высокие концентрации хрома в растениях естественных ландшафтов встречаются на серпентинитовых почвах, обогащенных хромом. Замечено, что растительность на почвах серпентинитов подвергается изменению: образуются вириеты – серпентинитовая флора. У таких растений отмечено не только изменение внешнего вида, но и внутренней структуры. Избыточное содержание металлов в почвах оказывает отрицательное действие на растения: снижается рост, отмечается угнетение, а при больших концентрациях и гибель растений. На основании проведенных вегетационных опытов установлено, что при высоком содержании хрома в почвах отмечается накопление элемента в растениях, при этом отмечается увядание растений, побурение листьев, некроз и хлороз. Физиологические и морфологические изменения растений, обусловленные токсичностью хрома, выражаются наличием желтых листьев с зелеными прожилками. Верхний критический уровень концентрации хрома в растениях, при котором урожай биомассы снижается не менее чем на 10 %, составляет 10 мг/кг (Краснокутская О.Н., Кузьмич М.А., Выродова Л.П., 1990). Исследования М. Chino (1981) на культуре риса показали, что урожай риса снижался на 10 % при накоплении хрома в количестве 35-177 мг/кг в листьях и стебле или 30-60 мг/кг в соломе.

Преобладающая часть хрома, содержащегося в растениях, поглощается корневой системой, и определяется в основном содержанием его растворимых соединений в почвах. Несмотря на то, что большинство почв содержат значительные количества этого элемента, его доступность для растений весьма ограничена. Низкие темпы усвоения растениями растворимых форм хрома обусловлены особенностями механизма их поглощения корневой системой. Наиболее доступен для растений Cr^{6+} , который в нормальных почвенных условиях весьма нестабилен. Хром в растения может поступать и через листовую поверхность. Количество поглощенного таким образом хрома может быть значительным. При этом основная часть его остается в листе, а незначительная – транспортируется и в корни. Механизмы поглощения и переноса хрома в растениях во многом сходны с таковыми для железа. Он переносится в растениях в виде анионных комплексов, которые обнаружены в растительных тканях и соке ксилемы. В растениях существует как набор тесно связанных анионных комплексов с молекулярной массой около 2900.

Изучению содержания хрома в растениях стало уделяться большое внимание после сравнительно недавнего открытия его участия в метаболизме глюкозы и холестерина, свидетельствующего о важности этого

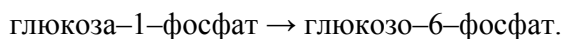
элемента для жизнедеятельности человека и животных. Одними из первых, изучавших влияние хрома на жизнедеятельность и продуктивность растений, были R.H. Dastur и K. Singh (1955). Они провели целую серию полевых опытов на хлопчатнике с бором, медью, магнием, железом, марганцем, цинком, хромом, и обнаружили, что наибольшие прибавки урожая были получены при внесении хрома (табл. 125).

Таблица 125. Влияние удобрения микроэлементами на урожай хлопчатника

Вариант	Урожай, маунд/акр*			Превышение урожая, %		
	1947/48 г.	1948/49 г.	1949/50 г.	1947/48 г.	1948/49 г.	1949/50 г.
Контроль	5,64	6,03	4,84	–	–	–
Молибден	5,63	6,31	5,18	–	4,6	7,3
Бор	6,09	6,98	5,79	8,0	15,7	19,6
Медь	6,38	6,83	5,61	13,1	13,2	16,0
Магний	6,39	6,53	5,18	13,3	8,3	7,2
Железо	6,47	6,30	5,11	14,7	4,3	5,6
Марганец	6,51	6,52	5,64	15,4	8,1	16,5
Цинк	6,83	7,08	5,61	21,1	17,4	15,9
Хром	7,12	7,49	5,79	26,2	24,2	27,1

В опытах О.К. Добролюбского и В.Г. Страхова (1983) опрыскивание виноградного растения перед массовым цветением и в период формирования ягод 0,03 %-ным водным раствором хромата приводило к повышению содержания в листьях хлорофиллов **a** и **b** и суммы каротиноидов. Было установлено, что увеличение количества пигментов происходит в основном за счет их прочносвязанных белково-липоидным комплексом форм. Как сообщают авторы, под воздействием хрома в листьях изменяется активность циклического и нециклического фотофосфорилирования, а также интенсивность фотосинтеза, в связи с чем обсуждается возможность участия этого элемента в функционировании электрон-транспортной цепи. Показано, что активация рассмотренных физиолого-биохимических процессов сопровождается заметным ростом продуктивности и улучшения качества винограда.

«Нет доказательств того, – пишут Л.Р. Ноздрюхина и Н.И. Гринкевич (1980), – что хром входит в состав металлоэнзимов или является их активатором. Но все же следует отметить, что при некоторых условиях он активизирует фосфоглюкомутазу». Этот фермент, как известно, превращает конечный продукт расщепления гликогена или крахмала глюкозо–1–фосфат в начальный продукт гликолиза:



Этот фермент активируется магнием, а при его недостатке может заменяться хромом. Небольшие концентрации хрома в питательной среде усиливают активность кислой фосфатазы и благоприятно сказываются на метаболизме глюкозы.

* Маунд – мера веса, в Мадрасе равна 25 фунтам (11,3 кг), в Бомбее – 23 фунтам (12,7 кг); акр – мера площади, равная 0,405 га.

Наряду с данными о стимулирующем влиянии хрома на развитие растений, нередко сообщается и о его фитотоксичности. Последнее наиболее характерно для растений, произрастающих на почвах, образовавшихся на ультраосновных породах. A.J. Anderson, D.R. Meyer и F.K. Mayer (1973) сообщили о токсичности хрома для овса, растущего на почвах с содержанием этого элемента 634 мг/кг. В самом растении его концентрация составляла 49 мг/кг сухой массы. M.A. Turner и R.H. Rust (1971) отмечали начальные симптомы токсичности хрома для растений при более низких концентрациях в питательной среде (0,5 мг/кг) и в почвенной культуре (60 мг/кг). Но даже такие количества внесенного хрома приводили к снижению содержания почти всех основных питательных элементов (калия, фосфора, железа и магния) в надземной части растений и в корнях. Эти исследователи сообщили также об антагонизме хрома с марганцем, медью и бором, который фиксировался как в почвенной среде, так и в растительных тканях.

Токсичность хрома зависит от степени его окисления и присутствия доступных для растений хроматов. Например, добавление в среду раствора $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (10^{-5} н.) снижало интенсивность роста растений примерно на 25 %, а те же концентрации $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ не оказывали вредного влияния на рост растений. Симптомы токсичности хрома проявляются в увядании надземной части и повреждении корневой системы растений. Типичным признаком токсикоза является также хлороз молодых листьев (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Повышенное содержание хрома в почвах, а, следовательно, и возможное накопление в растениях нередко обусловлены антропогенной деятельностью. В последние годы в сельском хозяйстве все более широкое применение находит использование городских сточных вод и их осадков, которые загрязнены хромом. Накопление хрома в почвах возможно и при многолетнем использовании минеральных удобрений, особенно фосфорных. Для этого элемента характерна слабая миграция по профилю почвы, отсутствие загрязнения лизиметрических вод, прочное закрепление почвенными минералами, без накопления металла в растениях.

Загрязнение объектов окружающей среды хромом отмечено за счет осаждения пыли близ цементных заводов, возле отвалов железохромовых шлаков, вокруг нефтеперегонных заводов. Вблизи предприятий черной и цветной металлургии формируются зоны загрязнения почвенного и растительного покрова тяжелыми металлами, в т. ч. и хромом. Исследования, проведенные Е.А. Важениной и Н.М. Фатеевой (1987), показали, что на расстоянии 10 км от предприятия цветной металлургии содержание хрома в почвах достигало более 400 мг/кг.

Уменьшить поступление хрома в растения можно путем снижения содержания в почвах подвижных форм элемента, используя несложные агрохимические приемы: известкование, внесение в почву навоза и фосфатов (Краснокутская О.Н., Кузьмич М.А., Выродова Л.П., 1990).

Хром накапливается в организме животных в количествах от десятичных до десятиллионных долей процента. В планктонных организмах коэффициент накопления этого элемента огромен – 10000-26000. Хром участвует в обмене липидов, нуклеиновых кислот, белков (входит в состав фермента трипсина), углеводов (структурный компонент глюкозо-

устойчивого фактора). Основным источником поступления хрома в организм животных и человека – пища (Школьник М.Я., 1978).

По данным ФАО, чаще всего в растительных продуктах содержится 20-50 мкг/кг хрома. D. Lick (1979) обнаружил в растительных и животных продуктах следующие количества хрома: во фруктах – 0-200 мкг/кг, в овощах – 0-360, в злаках – 10-520, в молоке – 10, мясопродуктах – 20-560, в морепродуктах – 10-440 мкг/кг. В нашей стране ПДК хрома в мясе и мясопродуктах составляет 0,5 мг/кг (Алексеев С.В., Пивоваров Ю.П., 2001).

Недостаток хрома проявляется в угнетении роста, сокращении продолжительности жизни, нарушениях обмена глюкозы, липидов и белка. При низком содержании хрома в рационе наблюдается поражение роговицы, сопровождающиеся выраженным помутнением и гиперемией сосудов радужной оболочки. Снижение содержания хрома в организме приводит к уменьшению скорости роста, увеличению холестерина в крови и снижению чувствительности периферийных тканей к инсулину. При значительной недостаточности хрома у животных понижается толерантность к глюкозе, развиваются гипергликемия и глюкозурия. Эти нарушения внешне напоминают умеренный сахарный диабет.

Содержание хрома в организме человека составляет <6600 мг, в мягких тканях 1800, в скелете <4800 мг. Баланс хрома для условного человека: поступление с пищей и водой 150 мкг/сут., с воздухом 0,1; экскреция с мочой 70, с калом 80, с потом 1, с волосами и ногтями 0,6 мкг/сут. (Москалев Ю.И., 1985).

Для человека хром не является остроядовитым элементом. Это связано с высокой устойчивостью природных комплексов хрома в абиотической матрице. Кроме того, свойства хрома как жесткой кислоты сообщают ему большее сродство к донорам кислорода, чем к донорам серы, присутствующим в биомолекулах. Однако Cr^{6+} более токсичен, чем Cr^{3+} , из-за большей скорости его поглощения в пищеварительном тракте. В природных средах Cr^{6+} склонен к восстановлению до Cr^{3+} , что снижает токсическую опасность хромсодержащих стоков (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

4.4.53. Цезий

Цезий – самый электроположительный элемент из известных на Земле, с наиболее выраженными щелочными свойствами. И в химическом и в геохимическом отношении он больше всего похож на рубидий. Как и у рубидия, все соли цезия легко растворимы, и различия в их растворимости не влияют на миграцию этого металла. Катион цезия обладает наибольшим радиусом среди других простых катионов... Это определяет ведущую роль сорбционного барьера при концентрации цезия в зоне гипергенеза.

А.И. Перельман, 1972

4.4.53.1. Химия и история открытия цезия

Цезий – химический элемент I группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 55 и атомной массой 132,9054; серебристо-белый металл, относится к щелочным металлам. Природный цезий состоит из одного стабильного изотопа – ^{133}Cs . Известно 23 радио-

активных изотопа с массовыми числами 123-132, 134-144. Из них наиболее изучены: ^{125}Cs , ^{126}Cs , ^{127}Cs , ^{128}Cs , ^{129}Cs , ^{130}Cs , ^{131}Cs , ^{132}Cs , $^{134\text{m}}\text{Cs}$, ^{134}Cs , $^{135\text{m}}\text{Cs}$, ^{135}Cs , ^{136}Cs , ^{137}Cs и ^{138}Cs , имеющие период полураспада соответственно 45 мин, 1,64 мин, 6,25 ч, 3,9 мин, 32,06 ч, 29,9 мин, 9,69 сут., 6,475 сут., 2,9 ч, 2,062 г., 53 мин, $2,3 \cdot 10^6$ лет, 13,1 сут, 30 лет и 32,2 мин. Наибольшее практическое значение имеет ^{137}Cs .

Электронная структура атома цезия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^0 5f^0 6s^1$; атомный радиус 265,4, ионный: Cs^+ – 165, ковалентный – 235, вандерваальсов – 262 пм; электроотрицательность по Полингу 0,79, по Оллреду 0,86 эВ; эффективный заряд ядра по Слейтеру 2,20, по Клементи 6,36, по Фрезе-Фишеру 8,56 (Журавлев В.Ф., 1990).

Цезию суждено было стать первым химическим элементом, присутствие которого на Земле удалось доказать при помощи спектрального анализа. Еще в 1846 г. минералог А. Брейтхаупт, изучая минералы и руды с острова Эльба, обратил внимание на окрашенную разновидность кварца, которую он назвал поллуксом. Вскоре образец этого элемента попал в руки немецкого химика К. Платтнера из Фрайберга, профессора металлургии в Горной академии. Выделив из поллукса входящие в него компоненты и не найдя при этом ничего нового, К. Платтнер, к своему удивлению, обнаружил, что сумма составных частей равна 92,75 %, т. е. почти на 7 % меньше, чем должно было быть. Объяснить причину этого он не сумел, т. к. у него не оказалось необходимого количества минерала для проведения повторного аналитического исследования.

В 1860 г. Р. Бунзен и Г. Кирхгоф спектральным путем исследовали химический состав воды Дюркхеймского минерального источника. После выделения из образца воды кальция, стронция, магния и лития капля упаренного раствора была исследована на спектрокопе. При этом экспериментаторы наблюдали две отчетливые голубые линии, близко расположенные друг к другу. Одна из них почти совпадала по своему местоположению на спектре с характерной линией стронция. Р. Бунзен и Г. Кирхгоф констатировали: такое вещество, которое бы характеризовалось подобными линиями в спектре, не известно науке. Они пришли к заключению о существовании неизвестного простого вещества, принадлежащего к группе щелочных металлов. Мы предлагаем дать этому новому металлу, писали ученые, название «цезий» (символ Cs) от латинского caesius. В старину это слово употребляли для обозначения голубизны верхней части небосвода. Благодаря прекрасному голубому цвету раскаленных паров этого нового элемента удалось доказать присутствие нескольких миллионных долей миллиграмма этого простого вещества в смеси с натрием, литием и стронцием. След цезия был верный. Оставалось теперь идти по следу и добраться до самого голубого вещества. Его надо было извлечь из смеси, выделить в чистом виде и посмотреть, что оно собой представляет. Но это было совсем не легко. Новый элемент входил в состав дюркхеймской воды в совершенно ничтожном количестве. В стакане этой воды содержалась лишь крохотная крупинка цезия – 1/40000 доля грамма. Если бы Р. Бунзен вздумал добыть в своих лабораторных стаканах и чашках хотя бы 10 г нового вещества, то ему пришлось бы всю жизнь сидеть и возиться с дюркхеймской водой, упаривая ее и обрабатывая химическими реактивами. Он поступил по-другому. Поблизости от Гейдельберга был рас-

положен химический завод, где изготовляли соду. Там имелись огромные котлы, объемные резервуары, большие печи и механические насосы. Р. Бунзен сговорился с заводчиком, и за несколько недель ему упарили и переработали по всем правилам химического искусства 44000 л минеральной воды. Из этого потока жидкости Р. Бунзен извлек 7 граммов чистой цезиевой соли. 10 мая 1860 г. Р. Бунзен на заседании Берлинской Академии наук сделал сообщение об открытии нового химического элемента – цезия.

Через 4 года итальянский химик-аналитик Ф. Пизани занялся изучением поллукса, с которым в свое время работал К. Платтнер. Ф. Пизани сопутствовала удача: он обнаружил в минерале цезий и показал, в чем состояла ошибка К. Платтнера. Оказывается, немецкий исследователь ошибочно принял выделенный им сульфат будущего цезия за смесь сульфатов натрия и калия. До получения металлического цезия дело дошло, однако, не скоро. Только в 1882 г. немецкий химик К. Заттерберг выделил металл электролитическим методом. Независимо и почти одновременно в России Н.Н. Бекетов получил цезий, восстанавливая алюминат цезия магнием в токе водорода (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Цезий обладает очень высокой реакционной способностью. На воздухе мгновенно воспламеняется с образованием пероксида Cs_2O_2 и надпероксида CsO_2 ; при недостатке воздуха получается оксид Cs_2O ; известен также озонид CsO_3 . С водой, галогенами, углекислым газом, серой, четыреххлористым углеродом этот элемент реагирует со взрывом, давая соответственно гидроксид CsOH , галогениды, оксиды, сульфиды, CsCl . С водородом цезий взаимодействует при температуре 200-350°C и давлении 5-10 МН/м² (50-100 кгс/см²), образуя гидрид. При температуре выше 300°C цезий разрушает стекло, кварц и другие металлы, а также вызывает коррозию металлов. При нагревании он легко соединяется с фосфором (Cs_2P_5), кремнием (CsSi), графитом (C_8Cs и C_{24}Cs). При взаимодействии цезия со щелочными и щелочноземельными металлами, а также с ртутью, золотом, висмутом и сурьмой образуются сплавы; с ацетиленом – ацетиленид Cs_2C_2 . Большинство простых солей этого элемента, особенно CsF , CsCl , Cs_2CO_3 , CsH_2PO_4 , хорошо растворимы в воде; мало растворимы CsMnO_4 , CsClO_4 и $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Цезий не принадлежит к числу комплексообразующих элементов, но он входит в состав многих комплексных соединений в качестве катиона внешней среды. Сплавы и интерметаллические соединения цезия всегда сравнительно легкоплавки. У цезия имеется еще одно весьма важное свойство, тесно связанное с его электронной структурой. Дело в том, что он теряет свой единственный валентный электрон легче, чем любой другой металл; для этого необходима очень незначительная энергия – всего 3,89 эВ. Поэтому получение плазмы из цезия требует гораздо меньших энергетических затрат, чем при использовании любого другого химического элемента (Степин Б.Д., 1978).

4.4.53.2. Биогеохимия цезия

Кларк цезия земной коры равен $3,7 \cdot 10^{-4}$ %. Это редкий и типичный элемент. Известно лишь два минерала цезия – поллуцит и авогадрит, оба крайне редкие. Большая часть атомов цезия изоморфно замещает калий и рубидий в полевых шпатах и слюдах. Примесь цезия встречается в берилле, карналлите,

вулканическом стекле. В зоне гипергенеза он не образует самостоятельных минералов. Цезий незначительно концентрируется в гранитоидах, более рассеян в основных породах (табл. 126; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Этот элемент имеет большее сродство к алюмосиликатам, хотя по геохимическим свойствам во многом похож на рубидий (Степин Б.Д., 1978).

Таблица 126. Содержание цезия в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–0,3	Глины	5–10
Основные	0,5–1,5	Сланцы	6–8
Средние	0,6	Песчаники	0,5–2,0
Кислые	2–5	Известняки	0,5–2,0

Цезий – слабый водный мигрант. В реках его содержание составляет $n \cdot 10^{-7}$ г/л, в трещинно-грунтовых «фоновых» водах кислых пород – $3-8 \cdot 10^{-7}$ г/л, что отвечает ориентировочному коэффициенту водной миграции 0,1–0,05. Цезий накапливается в океанической воде в количестве $3,7 \cdot 10^{-7}$ %, а в речной – $1 \cdot 10^{-8}$ %. Талассофильность цезия низкая – $1 \cdot 10^{-4}$, значительно ниже, чем других щелочных металлов – рубидия ($1,3 \cdot 10^{-3}$), лития ($4,7 \cdot 10^{-3}$), калия ($1,6 \cdot 10^{-2}$), натрия ($4,2 \cdot 10^{-1}$). Это показывает, что цезий легче других металлов извлекается из морской воды и переводится в твердую фазу. Основным процессом служит сорбция илами – гидрослюдами, глауконитом (до $1,5 \cdot 10^{-3}$ %). Действительно, современные океанические пелагические илы обогащены цезием – $1 \cdot 10^{-3}$ %, кларк его в глинах и сланцах повышен – $1,2 \cdot 10^{-3}$ %. Время пребывания в океане цезия, принесенного реками, составляет $1,5 \cdot 10^5$ лет – меньше, чем у рубидия ($3,9 \cdot 10^6$ лет) и намного меньше, чем у калия и особенно натрия ($1 \cdot 10^8$ лет). При испарении океанической воды в лагунах происходит некоторое накопление цезия. Как и рубидий, он осаждается с карналлитом, образуя с ним изоморфную соль $\text{CsClMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В стассфуртских карналлитах содержится до $5 \cdot 10^{-3}$ % этого элемента. Однако в отличие от рубидия, не весь цезий переводится в осадок – часть его остается в жидкой фазе (Перельман А.И., 1972).

Цезий содержится в почвах в очень малых количествах – от $1 \cdot 10^{-3}$ до $15 \cdot 10^{-3}$ %, или около $1 \cdot 10^{-6}$ г-экв./г почвы (Титлянова А.А., 1962). Содержание этого элемента в почвах бывшего СССР колеблется в узком интервале – $0,5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ % (табл. 127; Иванов Д.Н., 1954). Несколько обеднены цезием дерново-подзолистые и каштановые почвы. Самые высокие концентрации отмечены в верхнем слое черноземов и в красноземе. Эти величины находятся в хорошем соответствии с содержанием цезия в почвообразующих породах, а повышенное содержание свидетельствует о возможной аккумуляции этого элемента в богатых органическим веществом горизонтах почв.

Распределение цезия во всех почвах характеризуется обогащением ими верхних горизонтов и равномерным падением его концентрации вниз по поч-

венному профилю. Только в дерново-подзолистых почвах отмечен некоторый минимум концентрации цезия на глубинах, соответствующих горизонту А₂. Необходимо отметить, что у большинства почв распределение этого элемента не соответствует распределению натрия и калия, оно ближе к распределению гумуса, марганца и меди. Цезий обладает крайне малой подвижностью в почве: легко сорбируется твердой фазой и слабо десорбируется водой).

Таблица 127. Содержание цезия в поверхностном слое различных типов почв России и стран ближнего зарубежья, $1 \cdot 10^{-3} \%$

Тип почвы	Содержание	Тип почвы	Содержание
Дерново-подзолистая	0,5-1,0	Чернозем	2-5
Серая лесная	0,5-2,0	Серозем	0,5-3,0
Каштановая	0,5-1,0	Краснозем	1-3

Технофильность цезия незначительна – $5 \cdot 10^6$, в ноосфере используется его исключительная электроположительность – способность к эмиссии электронов. При ядерных взрывах в окружающую среду попадает опасный для здоровья, радиоактивный ^{137}Cs , что обусловлено высокой биологической подвижностью этого нуклида при перемещении в окружающей среде, длительным периодом полураспада (около 30 лет), большим выходом в реакциях деления и жесткостью γ -излучения.

Почвенная химия ^{137}Cs имеет ряд специфических особенностей, обусловленных ультрамикроразнообразиями радионуклида, присутствующего в почвах, и в этом отношении поведение ^{137}Cs отлично от поведения макроколичеств стабильного цезия. А.А. Титлянова (1962) отметила преобладание одной из трех форм цезия в зависимости от его концентрации, условно названных специфически сорбированной (в области концентраций менее 10^{-7} г·экв./г), связанной (10^{-5} - 10^{-7} г·экв./г) и обменной (10^{-4} г·экв./г). Считается, что при макроконцентрациях цезия в почве преобладают реакции обменного типа, а микроколичествам ^{137}Cs свойственно взаимодействие необменного характера. Макроколичества Cs^+ достаточно интенсивно вытесняются Ca^{2+} и другими двухвалентными ионами, тогда как эти ионы очень слабо десорбируют ^{137}Cs , внесенный в почву без носителя (Алексахин Р.М., 2006).

^{137}Cs является нуклидом щелочного элемента и поведение его микроконцентраций в почвах существенно зависит от присутствия носителей, из которых наиболее важным является калий. Среди щелочных элементов цезий характеризуется наибольшей энергией сорбции твердой фазой почв, далее следует рубидий и калий. Энергии сорбции ионов NH_4^+ и K^+ близки между собой; эти ионы как неизотопные носители ^{137}Cs влияют на распределение этого радионуклида между жидкой и твердой фазами почвы: с увеличением их концентрации снижается поглощение ^{137}Cs твердой фазой почв (Бакунов Н.А., 1967).

^{137}Cs сорбируется почвами значительно сильнее, чем ^{90}Sr . Содержание ^{137}Cs глобального происхождения в обменной форме даже в легких по гра-

нулометрическому составу почвах составляет лишь 6-15 % от общего количества радионуклида, в то время как большая часть ^{90}Sr глобальных выпадений находится в обменном состоянии. В торфяно-глеевых и дерново-подзолисто-глеевых почвах количество обменного и кислоторастворимого ^{137}Cs равно 12-26 %. Лишь в легких по составу полугидроморфных почвах с малой емкостью поглощения обнаружена высокая десорбция ^{137}Cs . В минеральных почвах количество ^{137}Cs , переходящее в кислую соль ацетата аммония, в 2-4 раза меньше, чем ^{85}Sr . Однако в почвах, богатых органическими веществами, подвижность ^{137}Cs и ^{85}Sr примерно одинакова, а в некоторых случаях ^{137}Cs даже мобильнее ^{85}Sr . Основным носителем сорбционной емкости ^{137}Cs является илистая фракция почвы. Коэффициент корреляции между количеством ^{137}Cs , десорбированным в раствор, и содержанием илистой фракции в почве равен 0,83 (Пуринь А.П., 1971).

Прочность сорбции ^{137}Cs в почвах зависит от их минералогического состава. Наиболее полно из раствора поглощают ^{137}Cs и сильнее его сорбируют монтмориллонитовые глины (асканит, гумбрин, нонtronит), а также слюды и гидрослюды (флогопит, гидрофлогопит, вермикулит, биотит, глауконит). Слабее поглощают ^{137}Cs мусковит, дамурит (гидромусковит), тальк, в соответствии с этим прочнее ^{137}Cs удерживается в пойменных, дерново-карбонатных и перегнойно-глеевых почвах с вермикулитово-монтмориллонитово-гидрослюдистой ассоциацией глинистых минералов в илистых фракциях. Сильнее ^{137}Cs десорбируется из дерново-подзолистых глееватых и дерново-подзолистых песчаных почв, в илистой фракции которых содержатся каолинит, хлорит, аморфные вещества и высокодисперсный кварц (Пуринь А.П., 1971).

Важной особенностью поведения ^{137}Cs в почвах является его фиксация. По увеличению прочности закрепления поглощенного радиоцезия почвы можно расположить в следующем порядке: дерново-подзолистые супесчаные, почвы латеритного типа, сероземы, каштановые, аллювиально-карбонатные. Установлено, что прочно сорбированного ^{137}Cs в почве содержится больше по сравнению с катионно-обменным, при этом, чем сильнее закрепление радиоцезия почвой, тем большее количество изотопа сорбируется в необменной форме. Черноземы, сероземы, каштановые и аллювиально-карбонатные почвы закрепляют микроколичества радиоцезия в необменном состоянии в относительно больших размерах, чем дерново-подзолистые супесчаные и почвы латеритного типа (Гулякин И.В., Юдинцева Е.В., Горина Л.И., 1977).

Миграционная подвижность ^{137}Cs по мере увеличения его содержания в почве постепенно снижается. Это происходит из-за перехода радионуклида в необменное состояние и увеличения энергии связи обменно сорбированных форм ^{137}Cs . Косвенным признаком постепенного перехода ^{137}Cs в менее доступные для растений формы может быть снижение накопления радионуклида в растениях с течением времени (Погодин Р.И., 1973).

Реакции, ведущие к фиксации ^{137}Cs , подразделяют на 2 группы. Первая группа реакций состоит в закреплении ^{137}Cs в «ловушках» – в межпакетных пространствах слоистых минералов; вторая – «краевая фиксация» – взаимодействие ^{137}Cs с местами обмена на «краях» глинистых минералов.

На сорбцию цезия в почвах влияет его меньшая гидратированность по сравнению с другими щелочными элементами (Прохоров В.М., 1975; Булгаков А.А., Коноплев А.В., 2002).

Роль органического вещества почвы в сорбционных процессах ^{137}Cs незначительна, т. к. слабо сорбируется гуминовыми кислотами, еще слабее фульвокислотами. Косвенным подтверждением незначительного влияния органического вещества на сорбцию ^{137}Cs почвами может быть относительно интенсивный переход этого радионуклида в растения из почв, богатых органическими соединениями, и характеризующихся относительно низким содержанием минеральной фракции. Увеличение содержания гумуса усиливает поступление ^{137}Cs в растения, т. к. органическое вещество почв способствует уменьшению адсорбции ^{137}Cs твердой фазой почвы (Белова Е.И., Шаронов Г.Е., Моисеев А.А., 1972).

Более прочная сорбция ^{137}Cs твердой фазой почв по сравнению с ^{90}Sr приводит к его более медленной вертикальной миграции. При выпадениях из атмосферы на почвенный покров основное количество ^{137}Cs длительное время удерживается в верхнем 0-10 см слое почвы. Лишь в почвах с легким механическим составом, низкой емкостью обмена и промывным водным режимом ^{137}Cs мигрирует более интенсивно. Вертикальная миграция ^{137}Cs в почве и постепенная фиксация радионуклида снижают его доступность для корневого усвоения. В расчетах Научного комитета ООН по действию атомной радиации показано, что с учетом радиоактивного распада ^{137}Cs эффективный период полуочищения верхних слоев почвы равен 7 годам (Алексахин Р.М., Моисеев И.Т., Тихомиров Ф.А., 1977).

Цезий – постоянный химический микрокомпонент организма растений и животных. В живом веществе содержится около $1 \cdot 10^{-5}$ % цезия, что отвечает биофильности – 0,026. Она ниже, чем у калия – 0,12, но больше, чем у натрия – 0,008 и лития – 0,003. По биофильности цезий близок к рубидию – 0,03 и магнию – 0,02 (Перельман А.И., 1972). Морские водоросли содержат цезия 0,01-0,1 мкг/г, наземные растения – 0,05-0,2 мкг/г сухой массы. Особенностью цезия является большая неравномерность его распределения по растению. Больше всего он накапливается в корнях и стеблях, меньше – в листьях и совсем мало – в цветках и плодах. Значительная часть этого элемента, входящая в состав растения, накапливается в стенках клеток; сравнительно много его содержится в вакуолях (Пальчук Л.М., Верба В.Е., Согрин Г.С., 1986).

Цезий поступает в растения через корни, но возможно его поглощение и через листья. Поступление цезия в растения из почвы зависит от физико-химических свойств почвы и факторов внешней среды. Среди физико-химических свойств почв, влияющих на накопление этого элемента в растениях, необходимо отметить гранулометрический состав, емкость поглощения и состав катионов, концентрацию обменного калия и минералогический состав (Алексахин Р.М., 2006).

Имеются данные о благоприятном влиянии цезия на жизнедеятельность растений. Однако изотоп ^{137}Cs является одним из главных компонентов радиоактивного загрязнения биосферы. Он содержится в радиоактивных выпадениях, радиоактивных отходах, сбросах заводов, перерабатывающих отхо-

ды атомных электростанций. Цезий интенсивно сорбируется почвой и донными отложениями; в воде находится преимущественно в виде ионов.

Исследования Л.М. Пальчука, В.Е. Вербы и Г.С. Согрина (1986) свидетельствуют о значительном накоплении радионуклида цезия в сельскохозяйственных растениях. Коэффициент накопления ^{137}Cs как в основной, так и побочной продукции меньше единицы. Накопление радионуклида различными видами растений неодинаково. Наибольшее его количество найдено в сене люцерны, наименьшее – в капусте. Последовательность культур в ряду накопления ^{137}Cs следующая: люцерна (сено) > овес > ячмень > озимая пшеница > сахарная свекла > подсолнечник > кукуруза (зерно) > капуста. Содержание ^{137}Cs в сене люцерны в 9,5 раз больше, чем в зерне кукурузы. Следует также отметить, что концентрация ^{137}Cs в побочной продукции зерновых культур выше в 7 раз, чем в зерне. Наибольшее содержание ^{137}Cs найдено в зерне овса, несколько меньше его в ячмене и озимой пшенице, а самое низкое – в зерне кукурузы.

О.И. Буфатин, Н.П. Паращук, Н.Д. Фомкина и др. (1988) изучали особенности накопления ^{137}Cs культурами рисового севооборота. По их данным, на загрязненных радионуклидом почвах рисовых полей ^{137}Cs поступал в растения в значительных количествах. В зерне риса содержание этого радионуклида составляло $(0,07-0,4)\cdot 10^{-4}$, в соломе – $(0,2-0,5)\cdot 10^{-4}$ (Бк/кг)/(Бк/м²); в зерне и соломе озимой пшеницы соответственно $0,08\cdot 10^{-4}$ и $0,3\cdot 10^{-4}$ (Бк/кг)/(Бк/м²).

В организме животных ^{137}Cs накапливается главным образом в мышцах и печени. Наибольший коэффициент накопления его отмечен у северных оленей и северных американских водоплавающих птиц.

Содержание цезия в пищевом рационе составляет: для взрослого городского населения 8,9 мкг/сут., сельского – 11,0 мкг/сут., для детей, живущих в сельской местности 8,6 мкг/сут. Почти половина этого количества поступает с мясом, яйцами и молочными продуктами. Доля цезия, поступающего в организм через дыхательные пути, составляет около 0,25 % величины, поступающей с пищевым рационом. Как и другие щелочные элементы, цезий весьма быстро и практически полностью всасывается из желудочно-кишечного тракта. После перорального поступления значительные количества всосавшегося цезия секретируются в кишечник и вновь реабсорбируются в нисходящих отделах кишечника. Характер распределения цезия в организме не зависит от пути его поступления (Москалев Ю.И., 1985). По данным Дж. Эмсли (1993), мышечная ткань содержит цезия в количестве $(0,07-1,6)\cdot 10^{-4}$ %, костная ткань – $(0,013-0,062)\cdot 10^{-4}$ %, кровь – 0,0038 мг/л. Выведение цезия из организма происходит в основном через почки. С мочой выводится в 6-9 раз больше, чем с калом.

В организме человека ^{137}Cs распределен относительно равномерно и не оказывает значительного вредного действия. Однако при поступлении ^{137}Cs в организм в больших количествах развивается лучевая болезнь в острой форме (Журавлев В.Ф., 1990).

4.4.54. Церий

Соединения церия по свойствам мало отличаются от аналогичных соединений лантана. Да и сам церий по комплексу свойств очень похож на лантан. Есть, правда, одна интересная деталь. На свойства металлического церия сильно влияет давление. Если церий сжать до 7 тыс. атм, его кристаллическая решетка не перестраивается. Но объем цериевого образца при этом уменьшается намного сильнее, чем такого же образца лантана или неодима – примерно на четверть. Еще сильнее падает при этом электросопротивление церия.

В.В. Станцо, 1977

4.4.54.1. Химия и история открытия церия

Церий – химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 58 и атомной массой 140,155 редкоземельный металл, относится к лантаноидам. Природный церий состоит из четырех стабильных изотопов: ^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce и ^{142}Ce , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 0,19; 0,25; 88,48 и 11,08 %. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 129–135, 137, 139, 141, 143–148. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов ^{134}Ce , ^{135}Ce , ^{137}Ce , ^{139}Ce , ^{141}Ce , ^{143}Ce и ^{144}Ce , имеющих период полураспада 72 ч, 17,6 ч, 9 ч, 137,66 сут., 32,501 сут., 33 ч и 284,3 сут. (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома церия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 182,5, ионный: Ce^{3+} – 107, Ce^{4+} – 94, ковалентный – 165 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,12, по Оллреду 1,06; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 10,80, по Фрезе-Фишеру 10,57 (Эмсли Дж., 1993).

В 1803 г. шведский химик И.Я. Берцелиус вместе со своим учителем В. Хизингером исследовал минерал, известный ныне под названием церита. В этом минерале ими была обнаружена открытая Ю. Гадолином в 1794 г. иттриевая земля и еще одна редкая земля, очень похожая на иттриевую. Ее назвали цериевой. Почти одновременно с И.Я. Берцелиусом и В. Хизингером церивую землю открыл М. Клапрот. Имя новому элементу – «церий» – дал И.Я. Берцелиус в честь Цереры – самого большого из астероидов, открытого в 1801 г. астрономом А. Пьяцци. В начале прошлого века менделеевскую таблицу нередко сравнивали с солнечной системой, уподобляя элементы планетам. Лантаноидам же в этой аналогии отводилась роль астероидов.

В 1826 г. ученик И.Я. Берцелиуса – К. Мосандер – заподозрил, что выделенный из церита церий не чист, а содержит какую-то примесь. Превратить свое подозрение в уверенность ученый сумел лишь в 1839 г., когда ему впервые удалось получить оксид этого элемента в относительно чистом виде. Металлический церий впервые был получен в 1875 г. американцами В. Хиллебрандом и Т. Нортонем при электролизе тщательно очищенного четыреххлористого церия CeCl_4 . Он оказался светлым металлом, похожим на лантан, и таким же обыкновенным, как лантан. Однако не

прошло и десяти лет, как был выдан патент на первое практическое применение церия, точнее, его окиси (Станцо В.В., 1977).

В химических соединениях церий склонен проявлять две валентности: 3^+ и 4^+ . В последнем случае помимо трех электронов, которые должен отдавать элемент III группы, атом церия отдает и второй электрон с четвертой от ядра оболочки. Часто он с четырьмя электронами расстается даже более охотно, чем с тремя. В сухом воздухе церий воспламеняется при температуре 320°C и сразу же превращается в желтый порошок двуокиси CeO_2 . Получить Ce_2O_3 – окись трехвалентного церия – намного труднее. Из CeO_2 она получается лишь при сильном прокаливании последней в токе водорода. В щелочной среде трехвалентный церий легко окисляется до четырехвалентного; в кислой же, наоборот, соединения четырехвалентного церия малоустойчивы. В таких условиях они выступают как довольно сильные окислители. У церия выражена способность к образованию двойных солей с натрием, калием, аммонием, комплексных соединений с органическими оксикислотами, с азотистыми соединениями. Церий весьма активный элемент. Он имеет характерный металлический блеск серебристо-белого цвета. На воздухе быстро тускнеет, воду на холоде разлагает медленно, при нагревании – быстрее. С кислородом воздуха он взаимодействует при обычных условиях, а при нагревании воспламеняется и горит с ослепительным блеском. При повышенной температуре непосредственно реагирует с водородом, CO_2 , CO , серой, фосфором, галогенами (Заозерский Н.Н., Котляров Р.В., Платонов Ф.П. и др., 1965).

4.4.54.2. Биогеохимия церия

Кларк церия земной коры равен $6,8 \cdot 10^{-5} \%$ (Эмсли Дж., 1993). Этот элемент в том или ином количестве присутствует во всех почвообразующих горных породах. А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989) на основании анализа многочисленных разрозненных данных показали достаточно высокую обогащенность церием кислых пород (табл. 128). Наиболее бедны церием ультраосновные магматические породы и известняки. Песчаники, сланцы и глинистые отложения мало различаются по содержанию этого элемента. Ю.А. Балашов (1976) представил более подробные данные по содержанию церия в породах земной коры и других природных объектах (табл. 129).

Таблица 128. Содержание церия в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–3,3	Глины	55–80
Основные	4–50	Сланцы	30–90
Средние	60–160	Песчаники	25–80
Кислые	45–250	Известняки	7–20

Таблица 129. Среднее содержание церия в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты бронзовые и гиперстеновые	0,93	Толейты островных дуг	7,72
Силикатная фаза хондритов	1,16	Толейты континентальные	20,3
Лерцолиты всех районов	2,4	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	22,2
Лерцолиты срединно-океанических хребтов	0,67	Щелочные базальты	105
Лерцолиты континентов и островов	2,76	Кимберлиты	170
Гарцбургиты срединно-океанических хребтов	0,12	Базальты континентальные	59
Гарцбургиты океанических островов	1,14	Андезиты островных дуг	24
Эклогиты	12,9	Дациты островных дуг	51
Толейты океанические	10,3	Риолиты	91
Толейты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	10,8	«Средние» породы с $SiO_2 < 60\%$	97
Толейты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	8,71	Гранитоиды с 60-70% SiO_2	83
Глины платформ	67	Граниты с $SiO_2 > 70\%$	100
Пески платформ	27	Граниты докембрия	116
Карбонаты платформ	16	Железистые роговики и кварциты	6,1
Глины геосинклинали	50	Среднее для 18 докембрийских формаций	32,9
Пески геосинклинали	30	Сланцы докембрия	44,4
Карбонаты геосинклинали	10	Карбонаты докембрия	2,8
Осадочные породы платформ	39	Морская вода периферии океана*	193
Граувакки и метапесчаники докембрия	54	Морская вода открытого океана*	21

*Данные по морской воде в $n \cdot 10^{-7}$ г/т.

По концентрации и церия каких-либо заметных различий между разными типами почв на территории Американского континента не обнаруживается. Так, по данным А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса (1989), содержание этого элемента в подзолистых почвах колеблется от 34,4 до 49,8 и в среднем составляет 40,2 мг/кг, в черноземах эти цифры соответственно составляют 19,5-35,8 и 30,2 мг/кг, лесных почвах – 17,9-72,0 и 39,1 мг/кг. Имеются различия по содержанию церия и в почвенном покрове Российской Федерации (табл. 130; Самонова О.А., 1992).

Таблица 130. Содержание церия в гумусовых горизонтах различных типов почв, мг/кг

Почвы	Содержание
Почвы горной тундры, Хибин	110,0
Подзолистые на ленточных глинах, Ленинград	26,0
Дерново-подзолистые, Верхнее Поволжье	65,0
Выщелоченные серые лесные, Тульская обл.	70,0
Черноземы, Воронежская обл.	31,5
Сероземы, коричневые, луговые, аллювиальные, Зааминский горно-лесной заповедник	230,0
Среднее в почвах	53,0

Полученные О.А. Самоновой (1992) результаты свидетельствуют о большой вариабельности, присущей не только почвам отдельных территорий, но и генетическим разностям, формирующимся в пределах одного физико-географического района. Это указывает на то, что содержание церия в почвах является функцией многих переменных, среди которых, по мнению автора, ведущую роль играют литогеохимические особенности почвообразующих отложений (табл. 131).

Таблица 131. Содержание церия в почвах Приволжской возвышенности

Род ландшафта, растительное сообщество	Почва	Горизонт	Глубина, см	pH водный	Гумус по Тюрину, %	Содержание Се, мг/кг	Коэффициент радиальной дифференциации Се	
Элювиальный, липово-дубовый снытьево-осоковый лес	Темно-серая лесная глубокоглееватая суглинистая на покровных суглинках	A _д A ₁	5–12	5,9	10,08	197,2	0,4	
		A ₁ A ₂	20–28	5,8	4,74	261,6	0,6	
		A ₂ B	45–55	5,5	0,64	170,7	0,4	
		BCg	85–95	5,4	Не опр.	330,9	0,7	
		Cg	130–140	6,6	«	443,1	1,0	
		Серая лесная супесчаная на песках	A _д A ₁	7–15	Не опр.	«	81,7	1,2
	Трансэлювиальный, липово-березовый снытьево-осоковый лес	Дерновая лесная супесчаная на элювии окремненных песчанников	A _д A ₁	2–10	5,8	3,67	38,7	0,4
			A ₁ C	12–20	5,4	0,72	38,6	0,4
			C	28–35	5,3	0,91	87,9	1,0
		Чернозем оподзоленный суглинистый на делювиальных суглинках	A _д A ₁	10–20	5,2	5,95	92,8	0,4
			A ₂ B	30–40	5,7	0,94	77,2	0,3
			B ₁	50–60	5,7	0,76	234,0	1,0
Костровое сообщество	B ₂ C	90–100	6,0	Не опр.	76,4	0,3		
	C	135–145	6,2	«	239,3	1,0		
Супераквальный, вязово-ольховый подмаренниково-снытьевый лес	Пойменная слоистая дерново-глееватая супесчаная на песках	A _д A ₁	7–12	5,4	2,45	105,6	2,8	
		C ₁	15–23	5,9	0,16	22,2	0,6	
		[A ₁]'	30–40	5,7	2,28	220,3	5,8	
		C ₂	75–85	5,9	0,60	77,5	2,1	
		[A ₁]»	87–95	5,2	9,72	106,8	2,8	
Кларк литосферы	C ₃	100–110	5,8	0,31	38,5	1,0		
						70,0		

Церий характеризуется большой контрастностью радиальной дифференциации по генетическим горизонтам почв, однако отсутствие накопления в почвенных профилях (по сравнению с почвообразующей породой) также характерно для почв на суглинистых породах и элювии окремненных песчанников, а накопление – на песчаных отложениях. Анализ распределения церия в серых лесных почвах выявляет тенденцию к увеличению его содержания в

гумусово-элювиальном горизонте A_1A_2 , а пойменной слоистой дерново-глебоватой почве – в гумусовых горизонтах, причем наиболее контрастно – в погребенном горизонте $[A_1]$. В таком поведении проявляется различие геохимических свойств лантана и церия, несмотря на их принадлежность к одной группе – легких лантаноидов. Возможно, это связано с миграцией церия не только в трехвалентном, но и в четырехвалентном состоянии, что в последнем случае сближает его поведение с элементами иттриевой группы (тяжелыми лантаноидами). Его склонность к накоплению в горизонте A_1A_2 можно объяснить формированием плохо растворимых комплексных соединений с подвижными формами железа, концентрации которых часто к нему приурочены. На примере распределения церия в почвообразующих породах и гумусовых горизонтах почв также прослеживается конвергирующая роль почвообразовательных процессов (Самонов О.А., 1992).

Поведение ^{144}Ce в почве изучено сравнительно мало. Ряд исследователей показали, что Ce^{144} в почве практически целиком находится в адсорбированном состоянии (Кокотов Ю.А., Попова Р.Ф., Лю Узин-чжи и др., 1962). Однако из-за наличия известной подвижности у адсорбированных ионов этот факт без экспериментальной проверки не позволяет судить об общей подвижности ^{144}Ce в почве в целом. Чтобы получить эти сведения В.В. Прохоров и Чай Дянь-Ин (1963, 1965) проверили опыты по непосредственному измерению скорости диффузии ^{144}Ce в почве при различной влажности. Полученные значения коэффициента диффузии ^{144}Ce в почве представлены на рисунке 130.

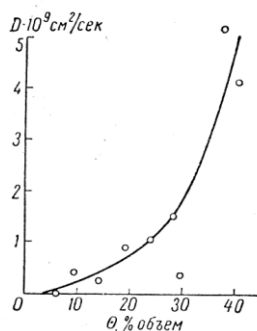


Рис. 130. Зависимость коэффициента диффузии ^{144}Ce от объемной влажности почвы.

Обращает на себя внимание весьма малая скорость диффузии ^{144}Ce даже по сравнению с диффузией ^{90}Sr и ^{137}Cs . Действительно, коэффициент диффузии (D) при влажности больше 20 % от объема для ^{144}Ce имеет порядок 10^{-9} см²/сек, а для ^{90}Sr и ^{137}Cs – 10^{-8} - 10^{-7} см²/с.

Коэффициент диффузии (D) вычисляли по формуле:

$$D = \frac{\pi}{t} \left(\frac{l_1}{l_1 + l_2} L \right)^2,$$

где t – время диффузии,

L – длина половины образца (в нашем случае равная 1 см),

l_1 и l_2 – скорость счета соответственно первоначально «чистой» и «грязной» частей образца.

Малая скорость диффузии в сопоставлении со значительной степенью адсорбции ^{144}Ce почвой указывает на весьма низкую подвижность адсорбированного церия.

В.М. Бочкарев, З.Г. Антропова и Е.И. Белова (1964) изучали миграцию ^{144}Ce в почвах различного механического состава. Судя по полученным ими данным, в почве с более легким механическим составом вертикальное перемещение ^{144}Ce проходит интенсивнее (табл. 132). Так, через два года после внесения радиоизотопа в легкосуглинистый чернозем активность его на глубине 4-6 см была в три раза выше, чем в черноземе среднесуглинистом на той же глубине, а еще через год активность чернозема легкосуглинистого на глубине 14-16 см была в 20 раз выше, чем чернозема среднесуглинистого. Если принять всю суммарную активность, распределенную по профилю почвы, за 100 %, то в слое ниже 5 см сосредоточено в легкосуглинистом черноземе 15 %, а в среднесуглинистом всего лишь около 4 %. Результаты определения изотопного состава указывают на относительно большую подвижность стронция-90 по сравнению с церием-144. Так, на глубине 14-16 см в черноземе легкосуглинистом стронций-90 от общей активности составлял 60-70 %, а церий-144 – 33,3 % (Бочкарев В.М., Антропова З.Г., Белова Е.И., 1964).

Таблица 132. **Общая активность и соотношение стронция-90 и церия-144 в почвах**

Почва	Глубина, см	Общая бета-активность, кюри/кг		Изотопный состав	
		через 2 года	через 3 года	стронций-90	церий-144
		после внесения изотопов		кюри/кг	
Чернозем оподзоленный, среднеспелый, среднесуглинистый	0-1	$9,2 \pm 0,6 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \pm 0,6 \cdot 10^{-5}$	$3,34 \pm 0,10 \cdot 10^{-5}$	$5,43 \pm 0,23 \cdot 10^{-5}$
	4-6	$9,3 \pm 2,0 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-7}$	$3,24 \pm 0,16 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \pm 0,25 \cdot 10^{-7}$
	9-11	$3,2 \pm 1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \pm 0,3 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \pm 0,08 \cdot 10^{-7}$
	14-16	$5,8 \pm 1,0 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \pm 0,8 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \pm 0,14 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \pm 0,016 \cdot 10^{-8}$
Чернозем оподзоленный, среднеспелый, легкосуглинистый	0-1	$5,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \pm 1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,94 \pm 0,10 \cdot 10^{-5}$	$3,76 \pm 0,15 \cdot 10^{-5}$
	4-6	$2,6 \pm 0,8 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \pm 0,05 \cdot 10^{-6}$
	9-11	$1,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \pm 0,06 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \pm 0,8 \cdot 10^{-8}$
	14-16	$7,8 \pm 1,5 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \pm 0,8 \cdot 10^{-7}$	$4,73 \pm 0,14 \cdot 10^{-8}$	$2,83 \pm 0,2 \cdot 10^{-8}$

Э.Б. Тюрюканова, Ф.И. Павлоцкая, А.Н. Тюрюканов и др. (1964) изучали миграцию изотопа церия ^{144}Ce в почвенном профиле. По их данным, распределение выпавшего из атмосферы радиоцерия в почвах определяется природой соединений его радиоизотопов, интенсивностью и характером выпадений (аэрозоли, дождевые воды), свойствами почв и особенностями растительного покрова. В целинных почвах максимум содержания этого радиоизотопа приурочен к первой гумусированной прослойке, мощность которой измеряется 1-2 см. Основная масса радиоизотопа сосредоточена в слое 0-5 см. В пахотных почвах распределение церия-144 в пределах пахотного слоя сравнительно равномерное, что вызвано перемешиванием почвы при вспашке. Ниже глубины 20-25 см содержание радиоцерия в почвах аналитически почти не определимо. Результаты проведенной этими исследователями работы свидетельствуют о меньшей подвижности в почвах радиоцерия по сравнению с радиостронцием.

Церий обнаруживается в гидросфере Земли. По данным Дж. Эмсли (1993) в поверхностных слоях Атлантического и Тихого океанов концентрация этого элемента колеблется в пределах $1,5 \cdot 10^{-10}$ - $9,0 \cdot 10^{-10}$ %, в глубинных – $0,5 \cdot 10^{-10}$ - $2,6 \cdot 10^{-10}$ %.

Долгое время считалось, что в тканях животных и растений церий не содержится, однако применение таких особо чувствительных методов, как масс-спектрометрия, активационный анализ и рентгеновская флюоресценция, позволило обнаружить в них незначительное количество этого элемента. Содержание церия в тканях и органах растений зависит от его концентрации в почвенном растворе. По данным Н.Д. Bowen (1979), содержание церия в растениях колеблется в пределах 250-16000 мкг/кг сухой массы, а в большинстве овощей, употребляемых человеком в пищу, находится в пределах 2-50 мкг/кг сухой массы.

Церий может оказаться токсичным для метаболизма растений. Причем этот элемент может оказать специфическое действие и путем конкуренции с кальцием во многих макромолекулярных системах. В частности, церий может ингибировать Са, Mg-зависимую АТФазу и другие ферменты (Москалев Ю.И., 1985).

По данным Дж. Эмсли (1993), костная ткань человека содержит церия $2,7 \cdot 10^{-4}$ %, кровь – 0,002 мг/л. Обмен церия в организме млекопитающих изучается в основном с помощью его радиоактивных изотопов. Характерной особенностью в распределении этого элемента является его плохое всасывание из желудочно-кишечного тракта и преимущественная фиксация в органах, богатых ретикулоэндотелиальными элементами, – в печени, селезенке, костном мозге, надпочечниках, а также в скелете. После однократного перорального введения хлорида ^{144}Ce всасывание его у крыс составляло $2,0 \cdot 10^{-4}$ - $5,0 \cdot 10^{-4}$ (Москалев Ю.И., 1985), а у 1,5-годовалых овец в течение всего периода (18-1140 сут.) ежедневного поступления – $3 \cdot 10^{-4}$ (Булдаков Л.А., Буров Н.И., 1967).

Всасывание церия из желудочно-кишечного тракта зависит от возраста. У новорожденных мышей всасывается таким путем на 1-2 порядка больше ^{144}Ce , чем у взрослых животных. После однократного введения хлорида ^{144}Ce ягнятам в возрасте 25 и 180 сут. величины всасывания его составляли $15 \cdot 10^{-4}$ и $7 \cdot 10^{-4}$ соответственно, в то время как у взрослых 1,5-годовалых овец – $3 \cdot 10^{-4}$ (Булдаков Л.А., Буров Н.И., 1967). После перорального введения церий выводится с калом почти полностью (~98 %) в течение 2-3 сут.

Простые соли церия медленно всасываются, что объясняется образованием малорастворимых соединений на месте инъекции. При соприкосновении с тканями хлориды церия гидролизуются с осаждением гидроокисей и фосфатов. В отличие от простых солей комплексные соединения церия всасываются достаточно хорошо. Характер распределения всосавшейся доли после подкожного и внутримышечного введения остается таким же, как и после внутривенного, с той лишь разницей, что содержание радионуклида во всех органах и тканях является более низким. Через 1-4 сут. после внутримышечного введения скелет крыс и собак содержит $\sim 1/3$ церия, резорбированного из места введения, а печень – почти в 2 раза больше.

При внутривенном введении церий сравнительно быстро покидает кровяное русло и откладываются преимущественно в печени (≥ 50 % введенной до-

зы) и скелете (до 20 %). В первые сутки после инъекции наиболее высокие концентрации ^{144}Ce обнаруживаются в печени, надпочечниках и костном мозге (Москалев Ю.И., 1985). Спустя сутки после введения содержание ^{144}Ce в крови составляло десятые доли введенного количества (0,2-0,8 %) (Москалев Ю.И., 1985; Степанов В.С., 1968). Быстрое выведение церия из крови объясняется тем, что его простые соли гидролизуются в крови и находятся в виде коллоидных частиц или белковых комплексов, которые быстро захватываются ретикулоэндотелиальными клетками (Москалев Ю.И., 1985).

Остроэффективные дозы ^{144}Ce вызывают у животных лучевое поражение организма, которое характеризуется панмиелофтизом, геморрагическим синдромом, дегенеративно-некробиотическими изменениями паренхиматических органов. При воздействии ^{144}Ce у животных повреждается желудочно-кишечный тракт с образованием некрозов и язв в слизистой пилорической части желудка и двенадцатиперстной кишки, слепой, s-образной и прямой кишках. ^{144}Ce , введенный животным в количестве $11,1 \cdot 10^4$ Бк/г, снижает уровень гемоглобина, число эритроцитов и лейкоцитов. Регистрируются качественные изменения в клетках крови, снижение ядросодержащих клеток в костном мозге. Наблюдается преимущественное угнетение элементов миелоидного ряда по сравнению с эритробластическим. При подостром поражении ^{144}Ce у животных имеет место патологическая регенерация кроветворения. Развиваются дистрофические, прецирротические изменения и циррозы печени (Василенко И.Я., 1990).

4.4.55. Цирконий

Цирконий – типичнейший металл, характерный представитель своей группы (и подгруппы) и своего периода. Ему свойственна довольно высокая химическая активность...

Т.С. Лобанова, 1977

Цирконий существует в двух кристаллических модификациях: α -формы с гексагональной плотноупакованной решеткой и β -формы с кубической объемноцентрированной решеткой. Переход α - β происходит при температурах 862°C .

О.Е. Крейн, 1978

4.4.55.1. Химия и история открытия циркония

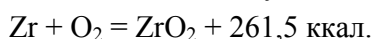
Цирконий – химический элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 40 и атомной массой 91,224; серебристо-белый металл с характерным блеском. Природный цирконий состоит из пяти стабильных изотопов: ^{90}Zr , ^{91}Zr , ^{92}Zr , ^{94}Zr и ^{96}Zr , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 51,46; 11,23; 17,11; 17,40 и 2,80 %. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 81-89, 93, 95, 97-102. Из них наиболее изучены ^{86}Zr , ^{88}Zr , ^{89}Zr , ^{93}Zr , ^{95}Zr и ^{97}Zr , имеющие период полураспада соответственно 16,5 ч, 83,4 сут., 78,43 ч, $1,53 \cdot 10^4$ года, 63,98 сут. и 16,9 ч.

Электронная структура атома циркония: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 4f^0 5s^2$; атомный радиус 160, ковалентный – 145, ионный: Zr^{2+} - 109, Zr^{4+} - 87 пм; электро-

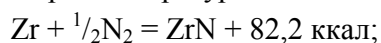
отрицательность: по Полингу 1,33, по Оллреду 1,22; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,15, по Клементи 6,45, по Фрезе-Фишеру 9,20 (Осипов В.А., 1990).

С минералами циркония человек познакомился давно. В старых легендах Востока говорится о красоте золотисто-желтых кристаллов минерала циркона и о красиво расцветенных его разновидностях – гиацинте, пацинте и иаргоне. Гиацинты известны очень давно. По библейскому преданию, древние первосвященники носили на груди 12 драгоценных камней и среди них гиацинт. Среди античных редкостей упоминается красивый камень кристаллов эвдиалита и матурские бриллианты, попавшие в Европу с Цейлона. В 1789 г. немецкий химик Мартин Генрих Клапрот в результате анализа минерала циркона, привезенного с берегов Цейлона, выделил двуокись циркония, которую он назвал цирконовой землей. Происхождение этого названия объясняют по-разному. Одни его истоки находят в арабском слове «заркун», что значит минерал, другие считают, что слово «цирконий» произошло от двух персидских слов «цар» – золото и «гун» – цвет (из-за золотистой окраски драгоценной разновидности циркона – гиацинта). Порошкообразный цирконий впервые был получен в 1824 г. шведским химиком И.Я. Берцелиусом, а пластичный – в 1925 г. нидерландскими учеными А. ван Аркелом и И. де Буром при термической диссоциации иодидов циркония (Крейн О.Е., 1978; Лобанова Т.С., 1977).

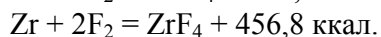
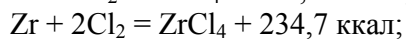
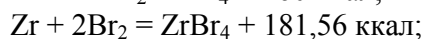
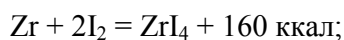
Для циркония характерна степень окисления +4. Более низкие степени окисления +2 и +3 известны для этого элемента только в его соединениях с хлором, бромом и иодом. Компактный цирконий медленно начинает окисляться при температуре 200-400°C, покрываясь пленкой двуокиси ZrO₂; выше 800°C энергично взаимодействует с кислородом воздуха:



Порошкообразный металл пирофорен – может воспламеняться на воздухе при обычной температуре. Цирконий активно поглощает водород уже при 300°C, образуя твердый раствор и гидриды ZrH и ZrH₂; при 1200-1300°C в вакууме гидриды диссоциируют, и весь водород может быть удален из металла. С азотом цирконий образует при температуре 700-800°C нитрид ZrN; с углеродом при температуре выше 900°C – карбид ZrC:



Карбид и нитрид циркония – твердые тугоплавкие соединения; карбид циркония – полупродукт для получения ZrCl₄. Цирконий вступает в реакцию с фтором при обычной температуре, а с хлором, бромом и иодом при температуре выше 200°C, образуя высшие галогениды ZrX₄ (где X – галоген):



Цирконий устойчив в воде и водяных парах до 300°C, не реагирует с соляной и серной (до 50 %) кислотами, а также с растворами щелочей. Цирконий – единственный металл, стойкий в щелочах, содержащих аммиак. С

азотной кислотой и царской водкой взаимодействует при температуре выше 100°C. Растворяется в плавиковой и горячей концентрированной (выше 50 %) серной кислотах. Из кислых растворов могут быть выделены соли соответствующих кислот разного состава, зависящего от концентрации кислоты. Так, из концентрированных серноокислых растворов циркония осаждается кристаллогидрат $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$; из разбавленных растворов – основные сульфаты общей формулы $xZrO_2 \cdot ySO_3 \cdot zH_2O$ (где $x:y > 1$). Сульфаты циркония при температуре 800-900°C полностью разлагаются с образованием двуокиси циркония. Из азотнокислых растворов кристаллизуется $Zr(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ или $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (где $x = 2-6$), из солянокислых растворов – $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, который обезвоживается при 180-200°C (Крейн О.Е., 1978).

4.4.55.2. Биогеохимия циркония

Кларк циркония земной коры равен $1,7 \cdot 10^{-2}$ %, почвы – $3 \cdot 10^{-2}$, морской воды – $3 \cdot 10^{-7}$ %; талассофильность – $3 \cdot 10^{-7}$ (Виноградов А.П., 1957; Перельман А.И., 1989). В природе этот элемент встречается в виде соединений в различных минералах, достаточно распространенных в земной коре. Цирконий занимает 21-е место по распространенности в литосфере. В земной коре циркония больше, чем меди, цинка, олова, никеля и свинца. Соединениям циркония в природе сопутствуют главным образом соединения гафния. Известно 27 минералов циркония, главные из них: бадделит, циркон (гиацинт), эвдиалит, эльпидит, катаплеит, монацит, ксенотим и тортвейтит (Рипан Р., Четяну И., 1972). Распространенность циркония в породах земной коры изменяется в пределах 20-500 мг/кг, при этом наименьшие значения характерны для ультраосновных пород и известковистых осадков (табл. 133; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 133. Содержание циркония в магматических и осадочных горных породах, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	20–40	Глины	160–200
Основные	80–200	Сланцы	150–200
Средние	250–500	Песчаники	180–200
Кислые	140–300	Известняки	2

Основное валентное состояние циркония +4, а преобладающая реакция – связывание с кислородом. Самый распространенный минерал циркония – циркон – устойчив к выветриванию, поэтому этот элемент считают слабоподвижным в почвах. Однако органические кислоты способны переносить цирконий в процессе его миграции в почвах. J.C. Smith и B.L. Carson (1978) указывают на слабое растворение циркония как в кислых подзолистых почвах, так и в щелочных латеритах.

Содержание циркония в почвах в целом наследуется от материнских пород, поэтому значительных вариаций содержания этого элемента между разными типами почв не наблюдается. Наименьшие количества его уста-

новлены в почвах, развитых на ледниковых моренах, а наивысшие – в остаточных почвах, образовавшихся на богатых цирконием горных породах (табл. 134; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 134. Содержание циркония в поверхностном слое почв США, мг/кг

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы	70–2000	305
Легкие суглинистые почвы	70–2000	270
Лессовые почвы	30–500	255
Глинистые и суглинистые почвы	100–700	255
Аллювиальные почвы	30–300	140
Почвы на гранитах и гнейсах	50–700	170
Почвы на известковых породах	50–500	240
Почвы на ледниковых отложениях	70–200	140
Светлые почвы пустынь	70–1500	330
Черноземы	70–500	205
Органические легкие почвы	50–1500	200
Лесные почвы	70–700	240

Среднее содержание циркония, рассчитанное для почв США составляет 224 мг/кг, Австралии – 350, Шотландии – 700, Доминиканской республики – 300 мг/кг. Почвы Русской равнины содержат этого элемента в количестве 360 мг/кг. Содержание циркония в почвах бывшего СССР колеблется в узких пределах. Исключение представляет красноземные почвы Батуми, где отмечено самое низкое содержание циркония. Эти почвы развиты на основных породах, которые содержат циркония меньше 100 мг/кг. В почвах Хибин, где имеются нефелиновые сиениты, отмечено максимальное количество этого элемента. По профилю почв цирконий распределяется равномерно. Например, в почвенном разрезе серых лесных и светло-каштановых почв Северного Кавказа содержание этого элемента по горизонтам **A**, **B**, **C** и **D** составляло соответственно 300; 400; 200 и 30 мг/кг. Для большинства почв можно лишь заметить некоторое обогащение цирконием горизонта **A** (Виноградов А.П., 1957; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Цирконий содержится во всех тканях и органах растений. Хотя большинство почв содержит заметные количества циркония, но его доступность для растений весьма ограничена. Содержание этого элемента выше в корнях, особенно в клубеньках и корнях бобовых, по сравнению с надземными частями. Это, по мнению И.Ф. Грибовской, С.В. Летуновой и С.И. Романовой (1968), указывает на малую подвижность циркония в растениях. Уровни его содержания в пищевых растениях изменяются от 0,005 до 2,6 мг/кг сухой массы и не обнаруживают каких-либо тенденций в распределении между тканями растений (табл. 135; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 135. Содержание циркония в растениях, мг/кг

Растение	Исследованная ткань	Содержание	
		на сухую массу	на массу золы
Злаки	зерно	0,02	8–1033
Кукуруза	зерно	–	<20
Фасоль	стручки	2,6	–
Салат-латук	листья	0,56	4
Капуста	листья	–	<20
Морковь	корнеплоды	–	<20
Картофель	клубни	0,5	12
Лук	луковицы	–	<20
Томат	плоды	–	<20
Яблоня	плоды	–	<20
Апельсин	плоды	–	<20
Виноград	изюм	1,5	–
Арахис	зерно	2,3	–
Пищевые растения	съедобные части	0,005–0,2	–

Некоторые растения, в особенности из семейства бобовых, а также кустарники и мхи, накапливают циркония больше, чем другие. Интервал содержания этого элемента в лишайниках и мхах составляет 10–20 мг/кг сухой массы (Wopen H.J., 1979). Наибольшие его концентрации обнаружены в листьях и стволах деревьев – до 500 мг/кг. По данным К.И. Лукашева и Н.Н. Петуховой (1970), цирконий чаще всего встречается в ели, сосне и березе. Для березы отмечено и самое высокое его содержание – 0,184 %. Для дуба и ольхи отмечены равные количества этого элемента – 0,1 %. Несмотря на большой процент встречаемости циркония в ели (60 %), содержание его в ней очень низкое – $6 \cdot 10^{-3}$ %.

Цирконий поступает в организм животных и человека с пищей. Однако он практически инертный в физиологическом отношении элемент, что объясняется крайне низкой растворимостью его гидроокиси при pH 7. Сплавы циркония с другими металлами устойчивы к окисляющему и растворяющему действию биологических жидкостей, не вызывают воспалительной реакции, нетоксичны и вследствие этого являются пригодными для изготовления проволоки, стержней, пластин и других изделий, применяемых в хирургии для фиксации обломков костей и костного вытяжения (Войнар А.И., 1960).

Ежедневное поступление циркония в организм человека с пищей и водой составляет 4,2 мг (Осипов В.А., 1990), а по данным J.H. Tipton и P.L. Stewart (1969) общее поступление с пищей и водой гораздо меньше – 0,36 мг, выделяется с мочой и калом 0,15 мг и 0,08 мг соответственно.

Этот элемент плохо всасывается из желудочно-кишечного тракта: коэффициент всасывания составляет $1 \cdot 10^{-4}$. Распределяется по организму цирконий следующим образом: мышечная ткань – $0,08 \cdot 10^{-4}$ %, костная ткань – $0,1 \cdot 10^{-4}$ %, кровь – 0,011 мг/л. В организме условного среднего человека содержится около 1 мг (Эмсли Дж., 1993). Цирконий сравнительно медленно удаляется из мягких тканей и скелета. Биохимический период полувыведения циркония из организма в целом, из костей, почек, селезенки и печени человека равны соответственно 450, 1000, 900, 900 и 320 сут. (Москалев Ю.И., 1985).

4.4.56. Эрбий

Вместе с лютецием и тулием эрбий принадлежит к числу самых тяжелых лантаноидов – его плотность больше 9 г/см³. Основная область применения эрбия сегодня – это изготовление сортового окрашенного стекла, которое к тому же отлично поглощает инфракрасные лучи. В числе потенциальных областей применения элемента № 68 – атомная энергетика, светотехника, производство ферритов и магнитных сплавов, лазеры.

В.В. Станцо, 1977

4.4.56.1. Химия и история открытия эрбия

Эрбий – химический элемент с порядковым номером 68 и атомной массой 167,26; относится к лантаноидам. Природный эрбий состоит из шести стабильных изотопов: ¹⁶²Er, ¹⁶⁴Er, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁷Er, ¹⁶⁸Er и ¹⁷⁰Er, относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 0,14, 1,56, 33,41, 22,94, 27,07 и 14,88 %. Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 152-161, 163, 165, 169-172. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ¹⁶¹Er, ¹⁶⁵Er, ¹⁶⁹Er, ¹⁷¹Er и ¹⁷²Er, имеющих период полураспада соответственно 3,24 ч, 10,36 ч, 9,3 сут., 7,52 ч и 49,3 ч (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома эрбия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 175,7, ковалентный – 157, ионный: Er³⁺ – 89 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,24, по Оллреду 1,11; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 8,48, по Фрезе-Фишеру 11,70 (Эмсли Дж., 1993).

Эрбий выделен К. Мосандером (Стокгольм, Швеция) в 1842 г. из иттриевой земли. Назван в честь Иттербю – места, где обнаружен содержащий его минерал (Швеция). Эрбий – серебристо-белый металл семейства редкоземельных элементов. На воздухе медленно покрывается оксидной пленкой, медленно реагирует с водой, растворяется в кислотах. Окись эрбия Er₂O₃ имеет розовую окраску (Станцо В.В., 1977).

4.4.56.2. Биогеохимия эрбия

Кларк эрбия земной коры равен $3,8 \cdot 10^{-4}$ %. По содержанию эрбия между магматическими и осадочными горными породами существенных различий не имеется. Из магматических пород наиболее низкое содержание характерно для ультраосновных и основных, из осадочных – для известняков и доломитов. Более высоким содержанием этого элемента выделяются диориты и сиениты (табл. 136; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Более подробные данные по содержанию эрбия в породах земной коры представлены в сводке Ю.А. Балашова (1976; табл. 137). По данным Н.Ж. Bowen (1979), А.М. Уге и J.R. Bacon (1978) кларк эрбия почвы равен 2,0 мг/кг, а J.C. Laul, W.C. Weimer и L.A. Rancitelli (1979) указывают другую величину – 2,8 мг/кг.

Эрбий обнаружен в 70 % обследованных растений, однако количественные данные, приводимые авторами, в значительной степени разнятся. Так, Н.Ж. Bowen (1979) обнаружил этот элемент в мхах и лишайниках в количестве 10-190 мкг/кг сухой массы, а D. Erämetsa, R. Viinanen и J. Yliruokanen (1973) – 0,6-13,0 мкг/кг сухой массы. По данным J.C. Laul, W.C. Weimer и

L.A. Rancitelli (1979), содержание эрбия в луговых травах доходит до 500 мкг/кг, а в овощных культурах концентрация этого элемента не превышает 0,5-2,0 мкг/кг сухой массы. Как показали результаты исследований Н.Т. Shacklette, J.A. Erdman и Т.Ф. Harms (1978), содержание эрбия в древесных растениях в большинстве случаев укладывается в диапазон 100-300 мкг/кг сухой массы. Согласно Н.Д. Bowen (1979), наиболее часто встречаемая концентрация этого элемента в наземных растениях – 80-380 мкг/кг сухой массы.

Таблица 136. Содержание эрбия в главных типах горных пород, мг/кг

Магматические породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Ультраосновные	0,1–0,9	Глины	2,5–3,8
Основные	0,9–3,9	Сланцы	2,5–4,0
Средние	3,9–7,0	Песчаники	1,6–4,9
Кислые	3,1–4,6	Известняки	0,4–1,7

Таблица 137. Содержание эрбия в породах земной коры и других природных объектах, г/т

Тип материала	Содержание	Тип материала	Содержание
Хондриты (бронзовые и гиперстеновые)	0,233	Толейты островных дуг	2,21
Силикатная фаза хондритов	0,29	Толейты континентальные	2,45
Лерцолиты всех районов	0,68	Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	2,6
Лерцолиты срединно-океанических хребтов	0,39	Щелочные базальты	2,8
Лерцолиты континентов и островов	0,77	Кимберлиты	1,9
Гарцбургиты срединно-океанических хребтов	0,084	Базальты континентальные	2,89
Гарцбургиты океанических островов	0,54	Андезиты островных дуг	2,32
Эклогиты	1,76	Дациты островных дуг	3,0
Толейты океанические	3,48	Риолиты	4,6
Толейты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	3,72	«Средние» породы с $SiO_2 < 60\%$	3,4
Толейты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	2,82	Гранитоиды с 60-70 % SiO_2	3,7
Граувакки и метапесчаники докембрия	2,0	Граниты с $SiO_2 > 70\%$	4,7
Сланцы докембрия	2,6	Граниты докембрия	2,5
Карбонаты докембрия	0,19	Глины платформ	3,1
Железистые роговики и кварциты	0,7	Пески платформ	1,1
Среднее для 18 докембрийских формаций	1,68	Карбонаты платформ	0,65
Осадочные породы платформ	1,8	Глины геосинклинали	2,7
Морская вода периферии океана*	10,4	Пески геосинклинали	1,7
Морская вода открытого океана*	8,15	Карбонаты геосинклинали	0,7

*Данные по морской воде в $n \cdot 10^{-7}$ г/т

Следовые количества эрбия присутствуют в тканях животных и человека. По данным И.Я. Василенко (1990), коэффициент его резорбции из желудочно-кишечного тракта человека равен $3 \cdot 10^{-4}$. Содержание ^{169}Er в скелете крыс составляет 56,4 %, в печени и выделениях с калом 8,6 % всосавшегося в организм (Durbin P.W., 1973).

4.5. Инертные элементы

4.5.1. Аргон

На Земле аргона намного больше, чем всех прочих элементов его группы, вместе взятых. Его среднее содержание в земной коре (кларк) в 14 раз больше, чем гелия, и в 57 раз больше, чем неона. Есть аргон и в воде, др 0,3 см³ в литре морской и до 0,55 см³ в литре пресной воды. Любопытно, что в воздухе плавательного пузыря рыб аргона находят больше, чем в атмосферном воздухе. Это потому, что в воде аргон растворим лучше, чем азот...

Д.Н. Финкельштейн, 1977

4.5.1.1. Химия и история открытия аргона

Аргон – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 18 и атомной массой 39,948; относится к инертным газам. Природный аргон состоит из трех стабильных изотопов: ³⁶Ar, ³⁸Ar и ⁴⁰Ar, относительная распространенность которых на Земле соответственно равна 0,337; 0,063 и 99,60 %. Известны радиоактивные изотопы аргона: ³³Ar, ³⁵Ar, ³⁷Ar, ³⁹Ar, ⁴¹Ar и ⁴²Ar с периодом полураспада соответственно 0,18 с, 1,83 с, 32,02 сут., 269 лет, 1,827 ч и 33 г. (Москалев Ю.И., 1990).

Электронная формула атома аргона: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; атомный радиус 174, вандерваальсов – 191 пм; абсолютная электроотрицательность 7,70 эВ; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 6,75, по Клементи 6,76, по Фрезе-Фишеру 7,52 (Эмсли Дж., 1993).

Открытие аргона предшествовали наблюдения знаменитого английского физика Г. Кавендиша, суть которых, по описанию библиографа Г. Вильсона, заключалась в том, что еще в 1785 г. при пропускании электрической искры через смесь азота с избытком кислорода он получил небольшой остаток, составлявший не более $\frac{1}{125}$ от первоначального объема смеси. Этот загадочный пузырек оставался неизменным при дальнейшем действии электрического разряда. Результаты этого эксперимента дали основание утверждать, что он содержал смесь инертных газов. Толчком к непосредственному открытию аргона послужило обнаруженное в 1892 г. Дж.У. Страттом (позже лорд Рэлей) превышение на 0,0016 г/л при температуре 0°C и давлении 10^5 Н/м² плотности азота из воздуха по сравнению с плотностью азота, полученного из его соединений. Откуда же такое разноречие? Этим вопросом и заинтересовался У. Рамзай. 19 апреля 1894 г. он встретился с Дж. Рэлеем, и ученые обсудили проблему. Но каждый остался при своем мнении. У. Рамзай считал, что в атмосферном азоте содержится примесь более тяжелого газа. Дж. Рэлей, напротив, полагал, что все объяснится, когда в «химическом» азоте будет обнаружена примесь более легкого газа.

У. Рамзай не раз вспоминал опыт Г. Кавендиша. 29 апреля У. Рамзай отправил письмо жене. «Вполне вероятно, – писал он, – что в азоте содержится какой-либо инертный газ, который ускользнул от нашего внимания. Поэтому К. Вильямс работает над этим сейчас, соединяя азот с магнием и пытаясь установить, что осталось. Мы можем открыть новый

элемент». Письмо прямо-таки дышит уверенностью. Предполагается, что неизвестный газ – это новый элемент. И что он, подобно азоту, инертен, т. е. с трудом вовлекается в химические взаимодействия. Чтобы этого незнакомца от азота отделить, последний все-таки нужно химически связать, и У. Рамзай использует для этого реакцию поглощения азота раскаленными магниевыми стружками ($3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$) – единственный, пожалуй, пример, когда химия сыграла определенную роль в открытии инертных газов. К 3 августа У. Рамзай располагал 100 см^3 газа, который был азотом, с плотностью 19,086. О своем успехе ученый написал У. Круксу и Дж. Рэлею. Первому он послал ампулу с газом для спектроскопических исследований; что касается второго, то Дж. Рэлей самостоятельно собрал небольшое количество нового газа. В середине августа У. Рамзай и Дж. Рэлей встретились на научном заседании и сделали совместное сообщение. Они описали спектр газа и особо подчеркнули, что наиболее характерным его свойством является химическая инертность.

Вопрос о названии решался в начале ноября, когда У. Рамзай предложил Дж. Рэлею, принимая во внимание исключительную химическую инертность газа, назвать его аргоном (от греч. *argos* – неактивный, недеятельный) и присвоить ему символ А (впоследствии стали писать Ar). 30 ноября президент Королевского общества лорд Кельвин (тот самый В. Томсон, который в 1871 г. впервые публично употребил название «гелий») охарактеризовал открытие новой составной части атмосферы как выдающееся научное событие минувшего года (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Совершая экскурсию по пути открытия аргона нельзя не упомянуть о предсказании нашего соотечественника Николая Морозова. Слово передаем Д.Н. Финкельштейну (1977): «В январе 1881 г. в Петропавловскую, а затем в Шлиссельбургскую крепость за революционную деятельность был заточен русский ученый-самородок, человек энциклопедического ума Николай Морозов. Четверть века провел он в заключении. В жутких условиях каземата он продумал и написал около 60 книг и статей по различным вопросам естествознания. Развивая идеи Д.И. Менделеева, он построил таблицу «минеральных элементов», в которой в отличие от менделеевской таблицы была последняя группа; в нее Н. Морозов включил предполагаемые химические неактивные элементы с атомными массами 4, 20, 36 (или 40), 82 и т. д. Позже, в 1903 г., он писал: «Аналогия подсказывала, что недостающие элементы должны быть... газообразными... Искать их, по теории, следовало именно в атмосфере... Атомы у этих безвалентных... газов не должны быть менее прочны, чем у остальных элементов. ...Велика была моя радость, когда впервые дошла до меня весть об открытии Рамзаем и Рэлеем первого вестника из этой не достававшей серии элементов – аргона!»

Из подгруппы тяжелых инертных газов аргон самый легкий. Он тяжелее воздуха в 1,38 раза. Плотность аргона (при температуре 0°C и давлении 10^5 Н/м^2) $1,7839\text{ кг/м}^3$, $t_{\text{пл}} -189,3^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} -185,9^\circ\text{C}$. В 1 л воды при нормальных условиях растворяется $51,9\text{ см}^3$ аргона. В металлах аргон практически не растворим. Молекула аргона одноатомна. Энергия первичной ионизации аргона ($\text{Ar}^0 \rightarrow \text{Ar}^+$) велика ($15,755\text{ эВ}$ или $2,5241 \cdot 10^{-12}\text{ Дж}$), сродством к электрону аргон не обладает. Все попытки получить валентные соединения ар-

гона окончились неудачей. Аргон способен образовывать соединения включения (клатраты) с веществами, имеющими в своих кристаллических решетках полости с размерами, приблизительно соответствующими диаметру атома аргона (H_2O , D_2O , фенол, гидрохинон). Наиболее полно изучен $\text{Ar}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, впервые синтезированный в 1896 г. П. Вийаром при кристаллизации воды в атмосфере аргона (давление аргона $15,5 \text{ Мн/м}^2$). Температура разложения $\text{Ar}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при давлении $10^5 \text{ Н/м}^2 - 42,0^\circ\text{C}$. Аргон с фенолом дает соединение $\text{Ar}\cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. В соединениях включения, например в $\text{SO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, можно SO_2 изоморфно заместить аргоном, что дает возможность синтезировать $\text{Ar}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нормальном давлении (Бердоносков С.С., 1970).

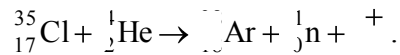
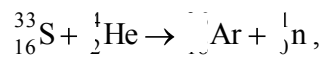
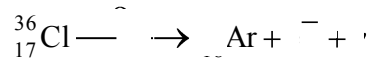
Как все инертные газы, аргон диамагнитен. Это значит, что его магнитная восприимчивость отрицательна, он оказывает большее противодействие магнитным силовым линиям, чем пустота. Это свойство аргона как и многие другие объясняется «замкнутостью» электронных оболочек его атомов. Под действием электрического тока аргон ярко светится, сине-голубое свечение аргона широко используется в светотехнике (Финкельштейн Д.Н., 1977).

4.5.1.2. Биогеохимия аргона

В природе аргон присутствует исключительно в свободном виде. Кларк его земной коры равен $1,2\cdot 10^{-4} \%$, морской воды – $0,45\cdot 10^{-4} \%$. По данным С.С. Бердоноскова (1970), атмосфера содержит $16\cdot 10^{12}$ т аргона, земная кора $0,165\cdot 10^{12}$ т, вода $0,752\cdot 10^{12}$ т. Объемная концентрация аргона в воздухе $0,93 \%$. Атмосферный аргон на $99,6 \%$ представлен изотопом ^{40}Ar . Такое преобладание этого тяжелого изотопа связано с его образованием при радиоактивном распаде природного калия ^{40}K . Этого изотопа на первый взгляд в недрах немного – всего $0,0119 \%$ от общего содержания калия. Однако абсолютное количество ^{40}K велико, поскольку калий – один из самых распространенных на нашей планете элементов. В каждой тонне изверженных пород содержится $3,1 \text{ г } ^{40}\text{K}$.

Период полураспада ^{40}K достаточно велик – $1,3$ млрд. лет. Поэтому процесс образования ^{40}Ar в недрах Земли будет продолжаться еще очень долго. Поэтому, хотя и чрезвычайно медленно, но неуклонно будет возрастать содержание аргона в земной коре и атмосфере, куда аргон «выдыхается» литосферой в результате вулканических процессов, выветривания и перекристаллизации горных пород, а также водными источниками. Вследствие высокого содержания изотопа ^{40}Ar атомная масса аргона больше, чем у следующего за ним в таблице Д.И. Менделеева калия.

«Откуда берутся ^{36}Ar и ^{38}Ar ? – спрашивает Д.Н. Финкельштейн (1977) и сам же отвечает: – Не исключено, что какая-то часть этих атомов реликтового происхождения, т. е. часть легкого аргона пришла в земную атмосферу из космоса при формировании нашей планеты и ее атмосферы. Но большая часть легких изотопов аргона родилась на Земле в результате ядерных процессов. Вероятно, еще не все такие процессы обнаружены. Скорее всего некоторые из них давно прекратились, т. к. исчерпались короткоживущие атомы – «родители», но есть и поныне протекающие ядерные процессы, в которых рождаются ^{36}Ar и ^{38}Ar . Это β -распад ^{36}Cl , обстрел α -частицами (в урановых минералах) ^{33}S и ^{35}Cl :



В материи Вселенной аргон представлен еще больше, чем на нашей планете. Особенно много его в веществе горячих звезд и планетарных туманностей. Подсчитано, что аргона в космосе больше, чем хлора, фосфора, кальция, калия – элементов, весьма распространенных на Земле. В космическом аргоне главенствуют изотопы ${}^{36}\text{Ar}$ и ${}^{38}\text{Ar}$, аргона-40 во Вселенной очень мало. На это указывает масс-спектральный анализ аргона из метеоритов. В том же убеждают подсчеты распространенности калия. Оказывается, в космосе калия примерно в 50 тыс. раз меньше, чем аргона, в то время как на Земле их соотношение явно в пользу калия – 660 : 1. А раз мало калия, то откуда же взяться аргону-40?!

Из искусственно полученных радиоактивных изотопов аргона наибольшую опасность для окружающей среды представляет ${}^{41}\text{Ar}$. Основные источники выбросов этого изотопа в атмосферу – ядерные реакторы. Мощность выброса зависит от конструктивных и технологических особенностей реакторов. Наибольший выброс ${}^{41}\text{Ar}$ в атмосферу – до $5,9 \cdot 10^{14}$ Бк/сут. – наблюдается на графитовых реакторах с воздушным охлаждением. Значительно меньший выброс имеет место на ядерных реакторах, где воздух активизируется только в местах, отделенных от активной зоны защитными экранами (Москалев Ю.И., 1990).

Аргон – тяжелый газ, он удерживается в поле тяготения Земли и накапливается в атмосфере. Основная масса аргона, таким образом, радиогенна. При определенных условиях радиогенный аргон сохраняется в кристаллической решетке калиевых минералов. Зная скорость генерирования и количество калия в минерале, можно определить абсолютный возраст минерала и тех пород, в которых он заключен. На этом основании Э.К. Герлингом разработан калий-аргоновый метод определения возраста горных пород. Этот метод абсолютной геохронологии позволил детализировать и уточнить шкалу геологического времени.

Вместе с воздухом аргон попадает в организм животных и растений, где он также инертен. Однако аргон не безразличен для организмов. Физиологи нашли, что в больших количествах он оказывает наркотическое действие на животных, благоприятствует росту растений. Растворение атмосферного воздуха в поверхностных водах доставляет им аргон. В океанической воде содержание аргона колеблется от 0,2 до 0,4 см³/л, отношение N/Ar составляет около 38 (в воздухе 83,8). В глубоких горизонтах биосферы в результате денитрификации и других процессов образуется биогенный азот. Аргон при этом не генерируется, и воздушное отношение N/Ar нарушается. Это отношение в океанической и морской воде из слоев с анаэробными условиями, по расчетам А.П. Виноградова (1957), на 2-3 % выше, чем в атмосфере. Газы нефтяных и газовых месторожде-

ний также относительно обеднены аргоном. Воды термальных источников, как правило, имеют «воздушное» отношение N/Ar, что свидетельствует об их вадозном происхождении в результате инфильтрации поверхностных кислородных вод. Таким образом, по величине N/Ar можно судить о генезисе газов. Нарушение этого отношения в биосфере может быть вызвано также поступлением вулканических газов, содержание аргона в которых не постоянно. Вулканизм также поставляет аргон в морскую воду и литосферу (Перельман А.И., 1972).

По мнению В.В. Чердынцева и Ю.В. Шитова (1967), N/Ar в «истинных вулканических газах» выше, чем в атмосфере, а в горячих углекислых источниках – ниже. В некоторых вулканических газах наблюдается избыток ^{36}Ar . Отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ во многих горючих газах больше, чем в атмосфере, что указывает на радиогенное (а не воздушное) происхождение части аргона. Радиогенный аргон может составлять до 90 % общего аргона (Карцев А.А., 1963).

4.5.2. Гелий

Гелий – подлинно благородный газ. Заставить его вступить в какие-либо реакции пока не удалось. Молекула гелия одноатомна. По легкости этот газ уступает только водороду, воздух в 7,25 раз тяжелее гелия.

Д.Н. Финкельштейн, 1977

4.5.2.1. Химия и история открытия гелия

Гелий – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 2 и атомной массой 4,0026; инертный газ без цвета и запаха. Природный гелий состоит из двух стабильных изотопов: ^3He и ^4He , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 0,000138 и 99,999862 %.

Электронная структура атома гелия: $1s^2$; атомный радиус 128, вандерваальсов – 122 пм; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 1,7, по Клемента 1,69, по Фрезе-Фишеру 1,62 (Эмсли Дж., 1993).

Впервые гелий был открыт не на Земле, где его мало, а в атмосфере Солнца. В 1868 г. француз Ж. Жансен и англичанин Дж.Н. Локьер исследовали спектроскопически состав солнечных протуберанцев. Полученные ими снимки содержали яркую желтую линию (т. н. D₃-линию), которую нельзя было приписать ни одному из известных в то время элементов. В 1871 г. Дж.Н. Локьер объяснил ее происхождение присутствием на Солнце нового элемента, который по предложению Э. Франкланда назвали гелием (от греческого *hēlios* – Солнце). Впервые публично это слово произнес на собрании Британской ассоциации ее президент В. Томсон 3 августа 1871 г. Первое сообщение об открытии гелия на Земле сделал итальянский ученый Пальмиери. Он в 1881 г. обнаружил гелий в вулканических газах. Однако его сообщение, впоследствии подтвержденное, мало кто из ученых тогда принял всерьез. Вторично земной гелий был открыт англичанином У. Рамзаем.

Вот как описывают Д.Н. Трифонов и В.Д. Трифонов (1980) это событие: «У. Рамзай 1 февраля 1895 г. получил от сотрудника Британского музея

К. Миерса короткое письмо. К этому времени У. Рамзай уже был широко известен в качестве первооткрывателя аргона. Содержание письма показывает, что адресат был выбран не случайно. К. Миерс обращал внимание на опыты американского исследователя В. Гильдебранда, проводившиеся в Геологическом институте США еще в 1890 г. При нагревании некоторых ториевых и урановых минералов (например, клевеита) выделялся газ, химически неактивный; спектр его был похож на спектр азота, хотя и содержал новые линии.

Уже потом сам В. Гильдебранд признавался У. Рамзаю, что у него было искушение связать эти линии с новым элементом. Однако коллеги отнеслись к наблюдениям В. Гильдебранда скептически, и он счел за лучшее прекратить дальнейшие работы. Между тем К. Миерс полагал, что многочисленные случаи содержания азота в природных уранатах делают целесообразной постановку соответствующего эксперимента.

У. Рамзай, по всей вероятности, предполагал, что неактивный газ В. Гильдебранда может оказаться аргоном, а потому не возражал против пожелания К. Миерса и уже 5 февраля приобрел немного клевеита. Однако сам У. Рамзай, поглощенный изучением аргона и попытками получить его соединения, экспериментировать с клевеитом не стал. Эту работу он поручил своему ученику Д. Метьюзу. Тот начал обрабатывать минерал горячей серной кислотой и, подобно В. Гильдебранду, наблюдал образование пузырьков газа, напомиавшего азот. Когда удалось собрать достаточное количество газа, У. Рамзай провел (14 марта) его спектральный анализ. Картина наблюдалась неожиданная: в спектре отчетливо высветивала яркая полоса, линий которой не было в спектрах азота и аргона.

Хотя в его руках еще не накопилось достаточно фактического материала, У. Рамзай предположил, что в клевеите, кроме аргона, содержится еще один неизвестный газ. Целая неделя ушла на то, чтобы выделить его в возможно более чистом состоянии. В течение 22 марта У. Рамзай в присутствии гостившего у него в лаборатории Б. Браунера сравнивал спектры аргона и неизвестного газа, которому он дал временное название «криптон» (от греч. *kryptos* – тайный, скрытый). В данном случае оно действительно оказалось временным и впоследствии закрепилось в качестве имени другого инертного газа; 23 марта ученый записал в дневнике, что яркая желтая линия «криптона» не принадлежит натрию и в спектре аргона отсутствует. (В конце 60-х годов нужно было доказать отличие линии солнечного гелия D₃ от ярко-желтой линии натрия. История, как видно, кое в чем повторялась). Еще не доверяя себе окончательно, У. Рамзай послал ампулу с газом У. Круксу. Спустя сутки от У. Крукса была получена телеграмма следующего содержания: «Криптон есть гелий, 587,49, приходите и посмотрите». Число 587,49 соответствовало длине волны солнечного гелия на специально проградуированной шкале. Фактически только эти данные облегчили опознание земного гелия. В целом же история этого открытия была самостоятельной. Впервые короткое сообщение об открытии гелия на Земле У. Рамзай опубликовал 29 марта 1895 г. в журнале «Chemical News», издаваемом У. Круксом. Но интересно, что почти в то же самое время земной гелий в том же самом клевеите был обнаружен в Швеции П. Клеве (именем которого ранее назван минерал) и его асси-

стендом А. Ланглетом. Но это наблюдение запоздало, и шведские химики лишь выразили досаду, ни в коей мере не претендуя на приоритет.

Земной гелий сразу стал общепризнанным, и не было попыток опровергнуть результаты У. Рамзая. Прошло еще немного времени, и гелий был обнаружен не только в клевете, но и в других минералах и минеральных водах. В 1898 г. удалось установить присутствие гелия в земной атмосфере.»

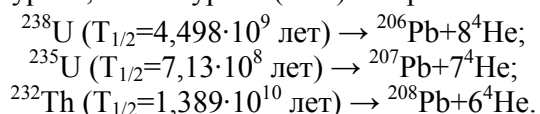
При нормальных условиях гелий – одноатомный газ без цвета и запаха. Плотность 0,17846 г/л, $t_{кип} -268,93^{\circ}\text{C}$. Гелий – единственный элемент, который в жидком состоянии не отвердевает при нормальном давлении, как бы глубоко его ни охлаждали. Наименьшее давление перехода жидкого гелия в твердый 2,5 Мн/м² (25 атм), $t_{пл}$ при этом равна $-272,1^{\circ}\text{C}$. В 1 л воды при 20°C растворяется около 8,8 мл гелия. Энергия первичной ионизации гелия больше, чем у любого другого элемента, $-3,938 \cdot 10^{-12}$ Дж (24,58 эВ); сродством к электрону гелий не обладает. Жидкий гелий, состоящий только из ⁴He, проявляет ряд уникальных свойств.

До настоящего времени попытки получить устойчивые химические соединения гелия оканчивались неудачами. Спектроскопически доказано существование в разряде иона He₂⁺. В 1967 г. советские исследователи В.П. Бочин, Н.В. Закурин и В.К. Капышев сообщили о синтезе в зоне дугового разряда за счет реакции гелия с фтором, с VF₃ или с RuF₅ ионов HeF⁺, HeF₂²⁺ и HeF₂⁺. Согласно расчету, величина энергии диссоциации иона HeF⁺ равна 2,2 эВ (Бердонос С.С., Якуцени В.П., 1971).

4.5.2.2. Биогеохимия гелия

Кларк гелия в земной коре составляет $8 \cdot 10^{-7}$ %, в атмосфере содержится $5,2 \cdot 10^{-4}$ об. % или $7 \cdot 10^{-5}$ вес. % (Эмсли Дж., 1993). Это редкий, но не рассеянный элемент, т. к. природные газы содержат его до 20 %. Кларк концентрации ($n \cdot 10^{-7}$) больше, чем у золота, ртути, сурьмы и платины. Гелий второй после водорода элемент по распространенности во Вселенной, его космический кларк близок к 23 %, он обнаружен в туманностях, звездах, в т. ч. и на Солнце. Ядерная реакция превращения водорода в гелий является основным источником звездной энергии.

Благодаря легкости и инертности гелий улетучивается из земной атмосферы в мировое пространство. Процесс этот протекает в настоящее время, но особенно интенсивен он был в первые этапы развития Земли как планеты. Современные запасы гелия почти полностью обязаны радиоактивному распаду урана, актиноурана (²³⁵U) и тория:



По расчетам В.П. Якуцени (1968), ежегодно на Земле образуется $2,94 \cdot 10^{13}$ и теряется $0,32 \cdot 10^{13}$ см³ гелия, т. е. ежегодный прирост составляет $2,62 \cdot 10^{13}$ см³. Автор предполагает, что и в прошлом преобладало радиогенное генерирование. Ее расчеты, в общем, совпадают с величинами кларков гелия. Однако А.А. Сауков (1966) считает, что за время геологической истории преобладала диссипация, и современное количество составляет лишь около одной тысячной радиогенного гелия, накопленного за время существования Земли.

Как видим, генерация гелия протекает медленно, значительные его количества накапливаются в минералах урана и тория за сотни миллионов лет. Так, в одном из торянитов было обнаружено 20 см^3 гелия на 1 см^3 минерала. Но и другие минералы содержат некоторое количество гелия, причем в количествах неравновесных с примесями урана и тория. Особенно характерен избыток гелия для силикатов лития, бериллия, бора. Считается, что гелий селективно адсорбировался этими минералами при их кристаллизации из магмы.

Гелий обладает хорошими диффузионными свойствами и не удерживается полностью минералами, а мигрирует из них в окружающее пространство. Только из некоторых минералов с особо плотной кристаллической структурой диффузия гелия затруднена. Такие минералы, способные задерживать радиогенный гелий (магнетит, хлопинит, самарскит, эшинит, колумбит и другие) используются для определения абсолютного возраста по т. н. гелиевому методу на основе сопоставления содержания гелия и его материнского вещества. Обычно гелиевый метод дает заниженный возраст из-за утечки газа. Пределы определения возраста – $3\text{-}5 \cdot 10^9$ - $1,5\text{-}2,0 \cdot 10^5$ лет.

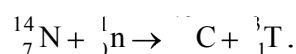
Медленная генерация гелия определяет важную закономерность размещения его в земной коре – чем древнее порода, тем больше в ней рассеянного гелия. Поэтому палеозойские породы богаче мезозойских, а кайнозойские беднее всего. Согласно В.П. Якуцени (1968), в газовых месторождениях кайнозойских отложений концентрация гелия составляет $0,00\text{-}0,01 \%$, мезозойских отложений – $0,01\text{-}0,05 \%$ и палеозойских – $0,05\text{-}0,10 \%$.

Гелий плохо растворяется в природных водах (при 1 атм около $9 \text{ см}^3/\text{л}$, т. е. хуже азота). Значительно лучше он растворяется в нефти. Однако, как правило, гелий не насыщает ни воды, ни нефти. В то же время в подземных водах заключено огромное количество атомов гелия. Гелиеносность связана с гидродинамикой подземных вод. Высокое содержание гелия наблюдается в застойных водах с медленным водообменом, длительное время находящихся во взаимодействии с породами. Напротив, воды из зоны активного водообмена обычно обеднены гелием (за исключением участков некоторых урановых месторождений). При выходе глубинных вод на поверхность вследствие уменьшения давления из них выделяются спонтанные газы, содержащие до 20% гелия. Однако эти концентрации из-за малых дебитов не имеют значения для добычи гелия. Повышенные содержания гелия в древних породах более глубоких частей земной коры определяют существование потока этого газа из глубин к поверхности и далее в атмосферу. Главным концентратором гелия в земной коре служат свободные газы и в меньшей степени газы, растворенные в нефтях.

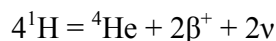
Радиогенное происхождение гелия в земной коре определяет связь его концентраций с областями повышенной радиоактивности пород – урановыми и ториевыми месторождениями и провинциями. Все газовые месторождения и проявления, содержащие более 1% гелия, расположены недалеко от областей с урановой минерализацией. Однако пути миграции и способы концентрации урана и гелия различны, поэтому урано-гелиевые месторождения не известны. Благодаря высокой миграционной способности гелий накапливается в самых различных газовых залежах – углеводородных, углекислых, азотных. Наибольшее значение имеют концентрации гелия в азотных и углеводородных газах (Перельман А.И., 1972).

В природном гелии любого происхождения (атмосферном, из природных газов, из радиоактивных минералов, метеоритном и т. д.) преобладает изотоп ${}^4\text{He}$. Содержание ${}^3\text{He}$ обычно мало (в зависимости от источника гелия оно колеблется от $1,3 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-8} \%$) и только в гелии, выделенном из метеоритов, достигает – 17-31,5 %. Скорость образования ${}^4\text{He}$ при радиоактивном распаде невелика: в 1 т гранита, содержащего, например 3 г урана и 15 г тория, образуется 1 мг гелия за 7,9 млн. лет; однако, поскольку этот процесс протекает постоянно, за время существования Земли он должен был бы обеспечить содержание гелия в атмосфере, литосфере и гидросфере, значительно превышающее наличное (оно составляет около $5 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$). Такой дефицит гелия объясняется постоянным улетучиванием его из атмосферы. Легкие атомы гелия, попадая в верхние слои атмосферы, постепенно приобретают там скорость выше 2-й космической и тем самым получают возможность преодолеть силы земного притяжения. Одновременное образование и улетучивание гелия приводят к тому, что концентрация его в атмосфере практически постоянна.

Изотоп ${}^3\text{He}$, в частности, образуется в атмосфере при β -распаде тяжелого изотопа водорода – трития (Т), возникающего, в свою очередь, при взаимодействии нейтронов космического излучения с азотом воздуха:



Ядро атома ${}^4\text{He}$ (состоящее из 2 протонов и 2 нейтронов, называется альфа-частицей или гелионом), – самое устойчивое среди составных ядер. Энергия связи нуклонов (протонов и нейтронов) в ${}^4\text{He}$ имеет максимальное по сравнению с ядрами других элементов значение (28,2937 Мэв); поэтому образование ядер ${}^4\text{He}$ из ядер водорода (протонов) ${}^1\text{H}$ сопровождается выделением огромного количества энергии. Считают, что эта ядерная реакция, в которой одновременно с ${}^4\text{He}$ образуются 2 позитрона (β^+) и 2 нейтрино (ν), служит основным источником энергии Солнца и других схожих с ним звезд:



Благодаря этому процессу и накапливаются весьма значительные запасы гелия во Вселенной (Берданосов С.С., Якуцени В.П., 1971).

4.5.3. Криптон

Еще недавно эталоном метра был платиноиридиевый стержень, хранящийся в Севре близ Парижа. Но с течением времени росла необходимость в точности линейных измерений. Драгоценная палка как эталон уже не удовлетворяла, и в 1960 г. заключили международное соглашение, определяющее метр, как $1650763,73$ длины волны оранжевой линии стабильного изотопа криптон-86.

Д.Н. Финкельштейн, 1977

4.5.3.1. Химия и история открытия криптона

Криптон – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 36 и атомной массой 83,80; относится к инертным газам. Природный криптон состоит из шести стабильных изото-

пов: ^{78}Kr , ^{80}Kr , ^{82}Kr , ^{83}Kr , ^{84}Kr и ^{86}Kr , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 0,35, 2,25, 11,6, 11,5, 57,0 и 17,3 %. Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 72-77, 79, 81, 83, 85, 88-95. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{74}Kr , ^{76}Kr , ^{77}Kr , ^{79}Kr , ^{81}Kr , $^{83\text{m}}\text{Kr}$, $^{85\text{m}}\text{Kr}$, ^{85}Kr , ^{87}Kr и ^{88}Kr , имеющих период полураспада соответственно 11,5 мин, 14,8 ч, 74,7 мин, 35,04 ч, $2,1 \cdot 10^5$ лет, 1,83 ч, 4,48 ч, 10,72 г., 76,3 мин и 2,84 ч (Москалев Ю.И., 1990).

Электронная структура атома криптона: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$; ковалентный радиус 189, ионный Kr^+ – 169, вандерваальсов – 198 пм; абсолютная электроотрицательность 6,8 эВ; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 8,25, по Клементи 9,77, по Фрезе-Фишеру 11,79 (Эмсли Дж., 1993).

Криптон был открыт в 1898 г. У. Рамзаем и М. Траверсом при спектроскопическом изучении труднолетучих фракций жидкого воздуха (Берданосов С.С., 1973). «Впервые, – пишет Д.Н. Финкельштейн (1977), – криптоном был назван газ, выделенный У. Рамзаем из минерала клевета. Но очень скоро пришлось это имя снять и элемент «закрыть». Английский спектроскопист Уильям Крукс установил, что газ не что иное, как уже известный по солнечному спектру гелий. Спустя три года, в 1898 г. название «криптон» вновь появилось, его присвоили новому элементу, новому благородному газу. Открыл его опять же У. Рамзай, и почти случайно – «шел в дверь, попал в другую». Намериваясь выделить гелий из жидкого воздуха ученый увидел в спектре тяжелых фракций желтую и зеленую линии в тех местах, где подобных следов не оставлял ни один из известных элементов. Так был открыт криптон, элемент, имя которого в переводе с греческого значит скрытый. У. Рамзай записал в дневнике «31 мая. Новый газ. Криптон».

При нормальных условиях 1 м^3 воздуха содержит около 1 см^3 криптона. Криптон – одноатомный газ без цвета и запаха; плотность при 0°C и 10^5 Н/м^2 (760 мм рт. ст.) $3,745 \text{ г/л}$, $t_{\text{пл}} -157,1^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} -153,2^\circ\text{C}$. В твердом состоянии криптон обладает кубической решеткой с параметром $a=5,706 \text{ \AA}$ (-184°C). После синтеза в 1961 г. фторида ксенона было установлено, что и криптон способен вступать в химические реакции. В частности, при взаимодействии криптона и фтора (например, в электрическом разряде) можно получить фториды KrF_2 или KrF_4 , устойчивые только при пониженной температуре. Действием раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ на KrF_4 получен криптонат бария BaKrO_4 . Как и другие инертные газы, криптон образует соединения включения: $\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Kr} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (Берданосов С.С., 1973).

4.5.3.2. Биогеохимия криптона

Криптон – очень редкий инертный газ. Кларк его земной коры равен $1 \cdot 10^{-9} \%$, морской воды – $8 \cdot 10^{-9}$, атмосферы – $1,14 \cdot 10^{-4} \%$ (Эмсли Дж., 1993). Содержание криптона в атмосфере очень медленно, но все же нарастает: криптон «выдыхают» некоторые минералы. Растворяясь в природных водах, криптон пассивно участвует в водной миграции (Перельман А.И., 1972).

В последнее время содержание радиоактивных изотопов криптона, в частности ^{85}Kr в воздухе существенно возросло за счет образования этого радионуклида при ядерных испытаниях, эксплуатации реакторов и при переработке топлива. В настоящее время основным источником поступления ^{85}Kr в окружающую среду является производство плутония для военных целей и ядерные испытания в атмосфере.

Облучение людей возникает вследствие их пребывания в атмосфере, содержащей ^{85}Kr . Основной путь поступления криптона в организм – органы дыхания. В экспериментах на животных и человеке показано, что при ингаляции максимальные концентрации криптона обнаружены в легких и жире (Москалев Ю.И., 1990).

После однократного введения ^{85}Kr не участвует в тканевом обмене, более 95 % его выводится через легкие. Концентрация криптона в живой ткани в 2,44, в скелете в 7,6, а в мягких тканях в 12 раз меньше, чем в воздухе. У условного человека с массой тела 70 кг ожидаемое содержание ^{85}Kr при концентрации его в воздухе 0,037 Бк/мл будет составлять: в живой ткани 188 кБк, в скелете 4,84 кБк, в мягких тканях 146 кБк и в целом организме 383 кБк. Учитывая, что в течение 1 сут. человек вдыхает $2 \cdot 10^4$ л воздуха, при концентрации ^{85}Kr в нем 0,037 Бк/мл или 37 Бк/л, в течение этого срока с воздухом вдыхается 740 кБк криптона. Отсюда следует, что кратность накопления криптона в организме равна 0,5, т. е. содержание его в организме будет в 2 раза меньше, чем во вдыхаемом в течение 1 сут. воздухе. Можно ожидать, что аналогичные соотношения будут наблюдаться и для других благородных газов (Москалев Ю.И., 1985).

4.5.4. Ксенон

В 1 м³ воздуха 9,3 л аргона и всего лишь 0,08 мл ксенона... Хотя содержание ксенона в атмосфере крайне мало, именно воздух – практически единственный и неисчерпаемый источник ксенона. Неисчерпаемый – потому, что почти весь ксенон возвращается в атмосферу.

О.А. Сафронов, 1977

4.5.1.1. Химия и история открытия ксенона

Ксенон – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 54 и атомной массой 131,30; относится к инертным газам. Природный ксенон состоит из девяти стабильных изотопов: ^{124}Xe , ^{126}Xe , ^{128}Xe , ^{129}Xe , ^{130}Xe , ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe и ^{136}Xe , относительная распространенность которых на Земле соответственно составляет 0,1; 0,09; 1,91; 26,4; 4,1; 21,2; 26,9; 10,4 и 8,9 %. Известны искусственные радиоактивные изотопы ксенона с массовыми числами 113, 115-123, 125, 127, 133, 135-145. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{120}Xe , ^{121}Xe , ^{122}Xe , ^{123}Xe , ^{125}Xe , ^{127}Xe , $^{129\text{m}}\text{Xe}$, $^{131\text{m}}\text{Xe}$, $^{133\text{m}}\text{Xe}$, $^{135\text{m}}\text{Xe}$, ^{135}Xe и ^{138}Xe , имеющих период полураспада соответственно 40 мин, 40,1 мин, 20,1 ч, 2,08 ч, 17 ч, 36,41 сут., 8 сут., 11,9 сут., 2,188 сут., 5,245 сут., 15,29 мин, 9,09 ч и 14,17 мин (Москалев Ю.И., 1990).

Электронная структура атома ксенона: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$; атомный радиус 218, ионный Xe^+ – 190, ковалентный – 209 пм; электроотрицательность по Полингу 2,6; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 8,25, по Клементи 12,42, по Фрезе-Фишеру 15,61 (Эмсли Дж., 1993).

Ксенон был открыт в 1898 г. английскими исследователями У. Рамзаем и М.У. Траверсом, которые подвергли медленному испарению жидкий воздух

и спектроскопическим методом исследовали его наиболее труднолетучие фракции. Ксенон был обнаружен как примесь к криптону. В своем увлекательном очерке О.А. Сафронов (1977) пишет: «Инертные газы обнаружены в атмосфере в 1894 г. После того как были открыты гелий, неон, аргон и криптон, завершающие четыре первых периода таблицы Д.И. Менделеева, уже не вызывало сомнений, что пятый и шестой периоды тоже должны оканчиваться инертным газом. Но найти их удалось не сразу. К тому времени стараниями ученых, прежде всего англичанина М.У. Траверса, появилась возможность получать значительные количества жидкого воздуха. Стал доступен даже жидкий водород. Благодаря этому У. Рамзай совместно с М.У. Траверсом смог заняться исследованиями наиболее труднолетучей фракции воздуха, получающейся после отгонки гелия, водорода, неона, кислорода, азота и аргона. Остаток содержал сырой (т. е. неочищенный) криптон. Однако после откачки его в сосуде неизменно оставался пузырек газа. Этот газ голубовато светился в электрическом разряде и давал своеобразный спектр с линиями в областях от оранжевой до фиолетовой. Характерные спектральные линии – визитная карточка элемента. У У. Рамзая и М.У. Траверса были все основания считать, что открыт новый инертный газ. Его назвали ксеноном, что в переводе с греческого означает «чужой»: в криптоновой фракции он действительно выглядел чужаком...».

Любопытно, что с точки зрения химика ксенон на самом деле оказался «чужим» среди инертных газов. Он первым вступил в химическую реакцию, первым образовал устойчивое соединение. И поэтому сделал неуместным сам термин «инертные газы».

В поисках нового элемента и для изучения его свойств У. Рамзай и М.У. Траверс переработали около 100 т жидкого воздуха; индивидуальность ксенона как нового химического элемента они установили, оперируя всего 0,2 см³ этого газа. Необычайная для того времени тонкость эксперимента!

Ксенон – одноатомный газ без цвета и запаха, плотность при 0°С и давлении 10⁵ Н/м² (760 мм рт. ст.) 5,851 г/л, $t_{пл} -111,8^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} -108,1^{\circ}\text{C}$. В твердом состоянии обладает кубической решеткой с параметром элементарной ячейки $a = 6,25\text{Å}$ (при -185°C). Пятая, внешняя электронная оболочка атома ксенона содержит 8 электронов и весьма устойчива. Однако притяжение внешних электронов к ядру в атоме ксенона экранировано большим количеством промежуточных электронных оболочек, и первый потенциал ионизации ксенона, хотя и довольно велик (12,13 эВ), но значительно меньше, чем у других стабильных инертных газов. Поэтому ксенон был первым инертным газом, для которого удалось получить химическое соединение – ХеPtF₆. Дальнейшие исследования показали, что ксенон способен проявлять валентности 1, 2, 4, 6 и 8. Лучшее всего изучены соединения ксенона с фтором: ХеF₂, ХеF₄, ХеF₆, ХеF₈, которые получают в специальных условиях, используя никелевую аппаратуру. Так, ХеF₄ можно синтезировать при простом пропускании смеси Хе и F₂ через нагретую никелевую трубку. Синтез ХеF₂ возможен при облучении смеси Хе и F₂ ультрафиолетовым излучением. Получить же фториды ХеF₆ и ХеF₈ удастся только при использовании высоких давлений (до 20 МН/м², или 200 атм) и повышенной температуры (300-600°С). ХеF₄ наиболее ус-

тойчив (длительное время сохраняется при комнатной температуре), наименее устойчив XeF₈ (сохраняется при температуре ниже 77 К). При осторожном упаривании раствора XeF₄ в воде образуется весьма неустойчивый нелетучий окисел XeO₃ – сильное взрывчатое вещество. Действием раствора Ba(OH)₂ на XeF₆ можно получить ксенонат бария Ba₃XeO₆. Известны и соли, содержащие восьмивалентный ксенон – перкксенонаты, например Na₄XeO₄·6H₂O. Действуя на него серной кислотой, можно получить высший окисел XeO₄. Известны двойные соли XeF₂·2SbF₅, XeF₆·AsF₃ и др., перхлорат XeClO₄ – очень сильный окислитель (Бердонос С.С., 1973).

4.5.4.2. Биогеохимия ксенона

Кларк ксенона земной коры равен $2 \cdot 10^{-10}$ %, морской воды – $1 \cdot 10^{-8}$ %, атмосферы – $8,6 \cdot 10^{-6}$ об.% (Эмсли Дж., 1993).

Ксенон образуется при самопроизвольном делении ²³⁵U и ²³⁸U. Однако ядерные реакции не являются главными источниками ксенона в атмосфере. По мнению А.И. Перельмана (1972), ксенон в воздухе является остатком первичной атмосферы Земли или же продуктом дегазации мантии и литосферы. Растворяясь в природных водах, ксенон пассивно участвует в водной миграции.

Основным каналом проникновения ксенона в организм являются дыхательные пути. Поступление ¹³³Xe через кожные покровы составляет более 0,4 % по сравнению с поступлением через органы дыхания (Туркин А.Д., 1973).

Независимо от пути поступления ¹³³Xe в организм, он быстро выводится через легкие (до 95 % за один пассаж крови через альвеолы), что почти полностью исключает его рециркуляцию по сосудистой системе. Не обладая тропизмом к какому-либо органу или системе, ¹³³Xe, как и другие инертные газы, способен создавать сравнительно более высокие концентрации за счет растворения в жиросодержащих тканях. В опытах на собаках установлено, что отношение коэффициента растворимости ¹³³Xe в органах и тканях собак к коэффициенту его растворимости в воде составляет: в мышцах, печени и почках 1,7; в плазме крови 1,5; в сером веществе мозга 1,8; в белом веществе мозга 3,0; в эритроцитах 3,75; в цельной крови 2,5; в альбуминах 3,5; в жировой ткани 20,0 (Cohn H.L., 1961). Коэффициент растворимости ксенона в воде при температуре 37°C равен 0,077 мл/г (Фастовский В.Г., 1972).

При работе в атмосфере ¹³³Xe его задержка в органах дыхания составляет 4 % через 1 ч и 0,5 % через 10 ч экспозиции. При этом содержание ¹³³Xe в крови и моче быстро уменьшается (Vennert L., Devell L., 1968). Накопление ¹³³Xe в организме человека при нахождении в атмосфере этого газа наблюдается примерно через 20 ч, после чего наступает равновесие. Накопление ¹³³Xe тем выше, чем больше масса тела человека и содержание в нем жировой ткани. Так, для человека с массой тела 100 кг и содержанием жиров, равном 28 кг, величина A/Q (отношение численного значения суммарной активности ¹³³Xe в организме испытуемых к его концентрации в воздухе экспозиционной камеры) при насыщении составляет 54, а для человека с массой тела 65 кг и содержанием жиров 9 кг – 24. Накоп-

ление ^{133}Xe в легких в спокойном состоянии происходит в течение 3-5 мин. После прекращения его поступления содержание ^{133}Xe в легких за первые 3-5 мин снижается примерно на 70 %, а затем наблюдается сравнительно медленное выведение (Москалев Ю.И., 1985).

4.5.5. Неон

У атома неона замкнутая электронная оболочка: на двух энергетических уровнях находятся соответственно 2 и 8 электронов. Химическая инертность неона исключительна. В этом с ним может конкурировать только гелий. Пока не получено ни одного его валентного соединения. Даже так называемые клатратные соединения неона с водой, гидрохиноном и другими веществами получить и сохранить очень трудно.

Д.Н. Финкельштейн, 1977

4.5.5.1. Химия и история открытия неона

Неон – химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 10 и атомной массой 20,179; относится к инертным газам. Природный неон состоит из трех стабильных изотопов: ^{20}Ne , ^{21}Ne и ^{22}Ne , распространенность которых на Земле соответственно составляет 90,48, 0,27 и 9,25 %. Известны радиоактивные изотопы ^{17}Ne , ^{18}Ne , ^{19}Ne , ^{23}Ne и ^{24}Ne с периодом полураспада соответственно 0,1 с, 1,5 с, 17,4 с, 37,6 с и 3,38 мин.

Электронная структура атома неона: $1s^2 2s^2 2p^6$; радиус вандерваальсов 160; абсолютная электроотрицательность 10,6 эВ; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 5,85, по Клементи 5,76, по Фрезе-Фишеру 5,18 (Эмсли Дж., 1993).

Неон открыт в 1898 г. У. Рамзаем и М.У. Траверсом при исследовании легколетучей фракции жидкого воздуха. Так описывает события предшествовавшие открытию этого элемента Д.Н. Финкельштейн (1977): «В 1897 г. У. Рамзай выступил в Торонто с докладом под названием «Неоткрытый газ». Пользуясь «методом нашего учителя Менделеева», как выразился ученый, он предсказал существование простого газа с плотностью по водороду 10, атомным весом 20 и иными, промежуточными между неоном и аргоном константами. Двумя годами раньше, правда не столь детально, существование газообразного элемента с атомным весом 20 предсказал, также исходя из закона Д.И. Менделеева, французский химик П.Э. Лекок де Буабодран. Но где искать этот дважды предсказанный элемент?

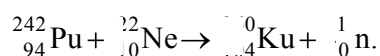
Вначале У. Рамзай и его сотрудники занялись минералами, природными водами и даже метеоритами. Результаты анализов неизменно оказывались отрицательными. Между тем – теперь мы это знаем – новый газ в них был. Но методами, существовавшими в конце XIX в., эти «микроследы» не улавливались. Исследователи обратились к воздуху. Воздух сжижали, а затем начинали медленно испарять, собирая и исследуя различные фракции. Одним из методов поиска был спектральный анализ: газ помещали в разрядную трубку, подключали ток и по линиям спектра определяли «кто есть кто». Когда в разрядную трубку поместили первую, самую легкую и низко-

кипящую фракцию воздуха, то в спектре наряду с известными линиями азота, гелия и аргона были обнаружены новые линии, из них особенно яркими были красные и оранжевые. Они придавали свету в трубке огненную окраску. В момент, когда М.У. Траверс наблюдал спектр только что полученного газа, в лабораторию вошел двенадцатилетний сын У. Рамзая, успевший стать «болельщиком» отцовских работ. Увидев необычное свечение, он воскликнул: «new one!» Так возникло название газа «неон» (от греч. neos – новый). Затем целая неделя ушла на подтверждение результатов, получение больших количеств неона и определение его плотности. Неон, как и ожидалось, оказался промежуточным между гелием и аргоном, хотя в чистом виде он пока не был выделен. Решить задачу полного разделения неона и аргона удалось позднее (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Неон – легкий газ: он легче воздуха в 1,44 раза, легче аргона почти в 2 раза, но тяжелее гелия в 5 раз. По комплексу свойств он ближе к гелию, чем к аргону, и вместе с гелием составляет подгруппу легких инертных газов. Неон сжижается при температуре $-245,98^{\circ}\text{C}$, а точка плавления отстоит от точки кипения всего на $2,6^{\circ}\text{C}$ – рекордно малый диапазон, свидетельствующий о слабости сил межмолекулярного взаимодействия в неоне. Благодаря этому твердый неон получается без особого труда: достаточно недолго откачивать пары над жидким неоном, чтобы он отвердел. Растворимость в воде и способность к адсорбции у неона малы; в 100 г воды при 20°C растворяется всего $1,75\text{ см}^3$, или 1,56 мг неона. Все же адсорбция неона на активированном угле при температуре жидкого воздуха уже достаточна, чтобы с ее помощью, многократно повторяя процесс, разделить смесь гелия и неона. При температуре жидкого водорода из смеси этих веществ выпадают кристаллы чистого неона, а газообразный гелий отгоняется. Технике это дало второй – конденсационный способ разделения гелия и неона (Финкельштейн Д.Н., 1977).

Молекула неона одноатомна. Внешняя электронная оболочка атома неона содержит 8 электронов и очень устойчива; химические соединения этого элемента еще не синтезированы.

Как отмечает Д.Н. Финкельштейн (1977), неон оказался сопричастен, как минимум, к двум важным научным открытиям. Именно на его примере в 1913 г. Дж.Дж. Томсон впервые установил существование изотопов в стабильном элементе. А в 1964 г. с помощью неона был впервые получен и открыт элемент № 104 – курчатовий. В чреве большого дубненского циклотрона происходила реакция:

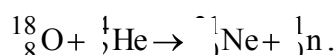


4.5.5.2. Биогеохимия неона

Неон находят повсюду – «на Земле, в небесах и на море». Наибольшая концентрация его в атмосфере – 0,00182 % по объему. А всего на нашей планете около $6,6 \cdot 10^{10}$ т неона. Кларк неона земной коры равен $7 \cdot 10^{-9}$ %, морской воды – $2 \cdot 10^{-8}$ % (Эмсли Дж., 1993). В изверженных породах, составляющих основную массу литосферы, около 3 млрд. т неона. Отсюда,

по мере разрушения пород, неон улетучивается в атмосферу. В меньшей мере атмосферу снабжают неоном и природные воды. Концентрация неона в мировой материи неравномерна, в целом же по распространенности во Вселенной он занимает пятое или шестое место среди всех элементов. Неон обильно представлен в горячих звездах – красных гигантах, в газовых туманностях, в атмосфере внешних планет солнечной системы – Юпитера, Сатурна, Урана, Нептуна. Из чего возник мировой неон? Этот вопрос – часть общей проблемы происхождения химических элементов во вселенной. Физики подсчитали, что ядро неона-20, как и ядра других легких элементов с массовыми числами, кратными четырем, легче всего получается при слиянии ядер гелия в горячих звездах, где температура достигает 150 миллионов градусов и давление колоссально...

Изотопы неона ^{21}Ne и ^{22}Ne являются продуктами ядерных реакций. Так, например, ^{21}Ne возникает при захвате α -частиц (ядер гелия) ядрами тяжелого кислорода ^{18}O :



Химическая инертность не позволила удержаться неону на Земле, т. к. его легкость (в 1,5 раза легче воздуха) особенно способствовала утечке (диссипации) в космическое пространство на раннем этапе истории планеты, когда ее температура была выше современной. Основная масса неона была утеряна Землей. В дальнейшем неон поступал в атмосферу из горных пород при их выветривании и других процессах (Перельман А.И., 1972).

4.5.6. Радон

Среди радиоактивных ядов радон – один из самых опасных. Не случайно допустимая для человека доза радона в 10 раз меньше допустимой дозы бета- и альфа-излучений... Несмотря на это, радоновые ванны издавна занимают заметное место в арсенале курортологии и физиотерапии. Растворенный в воде в ультрамикродозах радон оказывает положительное воздействие на центральную нервную систему, на многие функции организма.

В.В. Станцо, 1977

4.5.6.1. Химия и история открытия радона

Радон – радиоактивный химический элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 86 и атомной массой 222; относится к инертным газам. Три α -радиоактивных изотопа радона встречаются в природе как члены естественных радиоактивных рядов: ^{219}Rn (член ряда актиноурана; период полураспада $T_{1/2}=3,92$ с); ^{220}Rn (ряда тория, $T_{1/2}=54,5$ с) и ^{222}Rn (ряда урана – радия, $T_{1/2}=3,823$ сут.). Изотоп ^{219}Rn называется также актинон (символ An), ^{220}Rn – торон (Tn), а ^{222}Rn называют истинным радоном и часто обозначают просто символом Rn. Искусственно, с помощью ядерных реакций получено свыше 20 изотопов радона с массовыми числами между 201 и 222.

Электронная структура атома радона: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^2 6p^6$; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 8,25, по Клемента 16,08, по Фрезе-Фишеру 20,84 (Эмсли Дж., 1993).

Открытие радона – результат ранних работ по изучению радиоактивности. В 1899 г. американский физик Р.Б. Оуэнс обнаружил, что при распаде тория образуется некая радиоактивная субстанция, которую можно удалить из растворов, содержащих торий, потоком воздуха. Эту субстанцию Э. Резерфорд назвал эманацией (от лат. *emanare* – вытекаю). В 1899 г. Э. Резерфорд, работавший тогда в Канаде, доказал, что открытая Р.Б. Оуэнсом эманация тория – радиоактивный газ. В том же году Э. Дорн в Германии и А. Дебьерн во Франции сообщили, что и при распаде радия образуется эманация (эманация радия – радон). В 1903 г. была открыта и эманация актиния – актинон (природные изотопы радона и в настоящее время часто называют эманациями). Таким образом, в случае радона ученые практически впервые столкнулись с существованием у одного элемента нескольких разновидностей атомов, которые позднее и были названы изотопами. Э. Резерфорд, У. Рамзай, Ф. Содди и другие показали, что эманация радия – новый химический элемент, относящийся к инертным газам. За способность люминесцировать в конденсированном состоянии радон предполагали назвать нитоном (от лат. *nitens* – сияющий).

При нормальных условиях радон – газ без цвета, запаха и вкуса; $t_{\text{кип}} - 61,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} - 71^\circ\text{C}$; плотность при 0°C около 9,9 г/л. В 1 объеме воды при 0°C растворяется около 0,5 объема радона (в органических растворителях значительно больше). На внешней электронной оболочке атома радона находится 8 электронов (конфигурация $6s^2 6p^6$), именно поэтому химически радон весьма недейтелен. Как и ксенон, радон дает фторид (вероятно, состава RnF_2), который при 500°C восстанавливается водородом до элементарного радона. Как установил Б.А. Никитин, радон может образовывать клатраты с водой, фенолом, толуолом.

Для получения радона (его изотопа ^{222}Rn) через водный раствор соли радия пропускают ток газа (азота, аргона). Прошедший через раствор газ содержит около 10^{-5} % радона. Для извлечения радона используют или его способность хорошо сорбироваться на пористых телах (активированный уголь и др.), или специальные химические методы. Доступные количества чистого радона не превышают 1 мм^3 (Бердонос С.С., 1974).

4.5.6.2. Биогеохимия радона

Геохимия радона хорошо изучена А.И. Перельманом (1972). Ниже приведем изложение автора, лишь с незначительными сокращениями. Радон относится к сверхредким элементам земной коры, его кларк близок к $n \cdot 10^{-16}$ %. Содержание его в земной коре глубиной до 1,6 км около 115 т. Образующийся в радиоактивных рудах и минералах радон постепенно поступает на поверхность земли, в гидросферу и в атмосферу. Средняя концентрация радона в атмосфере около $6 \cdot 10^{-17}$ %, в морской воде – до 0,001 пкюри/л.

Низкий кларк и химическая инертность, казалось бы, исключает какую-либо роль радона в зоне гипергенеза. Однако высокая радиоактивность радона имеет большое значение.

Радон образуется в результате α -распада радия: ядро радия, испуская α -частицу, превращается в ядро радона. Изотоп радия ^{226}Ra превращается в радон ^{222}Rn с периодом полураспада 3,8229 сут. Этот изотоп характерен для семейства урана, т. е. для продуктов распада ^{238}U . Дальнейший распад ^{222}Rn приводит к образованию различных короткоживущих элементов RaA, RaB, RaC, RaD и т. д. вплоть до конечного устойчивого изотопа ^{206}Pb (RaG).

Короткоживущий изотоп радия ^{224}Ra с периодом полураспада 3,64 сут. дает изотоп радона, т. н. торон ^{220}Rn , период полураспада которого равен 54,5 с. Изотоп ^{224}Ra именуется также ThX, т. к. он является промежуточным продуктом в семействе тория (^{232}Th). Разложение торона также дает многочисленные короткоживущие элементы ThA, ThB, ThC и т. д. вплоть до устойчивого ThD – изотопа свинца ^{208}Pb .

В семействе актиния, родоначальником которого служит актиноуран – ^{235}U , имеется своя эманация – актинон, продукт распада ^{223}Ra (AcX). Актинон – это изотоп радона с массовым числом 219, самый короткоживущий изотоп радона в природе с периодом полураспада 3,92 с.

Существование радона в природе возможно только в результате непрерывно идущих процессов радиоактивного распада урана и тория, генерирующих радий. Поэтому радон встречается там, где есть радий, в равновесии с которым он часто находится. Быстрый распад исключает миграцию радона на значительные расстояния от источника радия. В зоне гипергенеза обычно приходится иметь дело с изотопом ^{222}Rn «радоном собственно». Торон и актинон (^{220}Rn и ^{219}Rn) быстро разлагаются, их миграция крайне невелика.

Для характеристики количества радона используют единицу кюри – количество Rn, находящееся в равновесии с 1 г чистого радия. Это большая величина, и обычно оперируют меньшей величиной – нанокюри, равной 10^{-9} кюри, и эман, равной 10^{-10} кюри.

Вместе с почвенным и атмосферным воздухом, водой, пищей ничтожные количества радона попадают в живые организмы, в которых они служат источником ионизирующих излучений. Повышенные количества радона вызывают лучевую болезнь, поражают органы кроветворения, приводят к раку легких.

Итак, радон образуется всюду, где есть радий, который в свою очередь является продуктом распада урана и тория. Поэтому ничтожные количества радона заключены во всех горных породах, т. к. последние повсеместно содержат торий и уран. Естественно, что повышенное содержание радона характерно для пород, обогащенных этими элементами – для гранитоидов, углеродистых сланцев. Однако содержание радона в подземном воздухе зависит не только от содержания в породах урана и тория, но и от эманационной способности пород. Представление об этой способности дает «коэффициент эманирования», равный отношению количества радона, выделяемого породами за время, необходимое для установления радиоактивного равновесия ко всему количеству радона в породе, находящемуся в равновесии с радием.

Средний коэффициент эманирования для кислых изверженных пород близок к 10 %, но граниты в зонах тектонических нарушений характеризуются уже величиной 25 % (до 32 %). Осадочные горные породы обладают слабым эманированием, в среднем 6 % (но до 20 % в наиболее благоприятных условиях). Присутствие в изверженных или осадочных поро-

дах урановых минералов резко увеличивает коэффициент эманирования, в отдельных случаях он достигает 92 %, а в среднем составляет 20-40 % (Попов В.Н., Куцель Е.И., 1962).

В зоне гипергенеза нередко наблюдается разделение урана и радия, причем радий осаждается отдельно от урана на стенках трещин в породах, известковых туфах, глинах и т. д. Так образуются различные «эманирующие коллекторы» – источники излучения радия, не содержащие урана и тория. В результате распада радона на поверхности минералов и пород осаждаются различные короткоживущие сильнорадиоактивные элементы.

Для геохимических систем с кларковыми содержаниями радиоактивных элементов в породах с нормальной эманирующей способностью характерно невысокое содержание радона, зависящее от типа пород, климата, химического состава вод, т. е. от геохимической среды. Но все же некоторые различия установлены: реки богаче радоном, чем океанические воды; атмосфера над материками в 10-15 раз богаче радоном по сравнению с атмосферой над океанами; с высотой содержание радона в атмосфере сокращается.

В поверхностных водах радона исключительно мало, т. к. он быстро разлагается и улетучивается в атмосферу. Значительно более благоприятные условия для сохранения и накопления радона наблюдаются в подземных водах благодаря их контакту с породами. Фоновые содержания радона в подземных водах гранитоидов достигают 36 эман, а в водах осадочных, метаморфических и основных пород не более 10 эман.

На участках гидротермальных урановых месторождений содержание радона в подземных водах достигает тысяч и десятков тысяч эман. Размеры радоновых ореолов небольшие – десятки и первые сотни метров.

Для зоны гипергенеза характерны безрудные аномалии радона в водах. Они возникают в кислых магматических породах, обогащенных акцессорными радиоактивными минералами (цирконом и др.) с высоким коэффициентом эманирования. Трещинные воды этих пород содержат до 300 эман.

Радон (до 300 эман) иногда накапливается в водах, соприкасающихся с «эманирующими коллекторами», а также в водах осадочных и метаморфических пород, обогащенных ураном. На участках сильнотрещиноватых кислых изверженных пород зон разломов в водах содержится до 100 эман радона. Поэтому при интерпретации водных радоновых аномалий необходим анализ большого комплекса условий (Смирнов А.А., Щербаков А.В., 1957).

В бальнеологии получили применение радоновые воды, в которых повышенное содержание радона не находится в равновесии с радием (радия не более 10^{-11} г/л). Они образуются в трещиноватых породах с хорошей эманирующей способностью. Лечебными считают воды, содержащие более 30 эман (слабые до 100, средние до 300, сильные – более 300 эман). Некоторые источники содержат радоно-радиевые воды – в них повышено содержание и радия, и радона.

На участках урановых месторождений радон и торон образуют газовые ореолы, которые можно использовать при поисках. Соответствующий метод получил наименование эманационной съемки, он наиболее пригоден для поисков неглубоко погребенных радиоактивных ореолов (под рыхлыми отложениями). Радон мигрирует при благоприятных условиях на десятки и

сотни метров от рудных тел (обычно 5-8 м). Аномалии радона фиксируются с помощью эманометра, в который поступают пробы почвенного воздуха с глубины около 1 м (существует и глубинный вариант метода). Недостатком этого метода является неустойчивость показаний эманационной съемки, зависимость ее результатов от погоды, влажности, газопроницаемости пород и т. д. Поэтому эманационная съемка имеет ограниченное применение.

Исключительно интересен вопрос о роли радона как фактора эволюции организмов. В районах развития гранитоидов, зон разломов, урановых месторождений повышено содержание радона в почвах, подземном воздухе и водах. Корни растений, роющие животные, микроорганизмы находятся в таких местах под действием ионизирующего излучения в течение многих поколений существования данного вида. Это могло влиять на наследственность, вызывать различные мутации. Напомним, что и в лабораторной практике ионизирующие облучения являются одним из наиболее мощных средств воздействия на наследственные механизмы, получения искусственных мутаций, выведения нужных рас микроорганизмов. Частично подобные мутации вели к дегенерации, уродствам и вымиранию видов, но иногда могли иметь и положительное значение для организмов, увеличивая их шансы в борьбе за существование. Поэтому ландшафты, обогащенные радоном, вероятно, были важными центрами видообразования. В них происходил отбор «на радиационной основе». Этот процесс протекает и в настоящее время. Флора и фауна таких ландшафтов должна привлечь внимание генетиков. Соответствующие исследования прольют свет на многие биологические проблемы, позволят подойти к решению важных практических вопросов сельского хозяйства и медицины (Перельман А.И., 1972).

Как мы уже отметили, радон встречается во многих минералах, откуда он может частично диффундировать в окружающую среду. Наибольшее содержание его наблюдается в приземном слое атмосферы. С увеличением высоты оно уменьшается. Концентрация радона в почвенном воздухе колеблется от 2,6 до 44,4 Бк/л. В нижних слоях почвы содержание элемента заметно возрастает. В окрестностях Санкт-Петербурга темп поступления радона в атмосферу равен $15,9 \cdot 10^{-10}$ Бк/г с 1 м^2 почвы. Средняя концентрация радона с продуктами его распада в воздухе составляет приблизительно $(3,7-11,1) \cdot 10^{-3}$ Бк/л (Москалев Ю.И., 1990).

Выделение радона из почвы уменьшается при наличии снежного покрова, повышении атмосферного давления и во время ливневых дождей. Растворимость радона в воде представляет обратную функцию температуры, чем выше температура окружающей среды, тем меньше радона в воде и наоборот. Содержание радона в природных водах колеблется в широких пределах. В обычных питьевых и речных водах содержится около 3,7 Бк/л, в морской воде – 1,11 Бк/л. Концентрация 0,37 Бк/л характерна для озер и рек, концентрация 3,7-370 Бк/л – для грунтовых вод. Более высокие концентрации радона наблюдаются в водах некоторых минеральных курортов. Концентрацию порядка 37 Бк/л часто определяют в водопродонной воде из артезианских скважин. Если считать, что человек потребляет в день 3 л воды, содержащей 37 Бк/л ^{222}Rn , то расчетная поглощенная доза для желудка равна 0,02 мГр/год, а доза для облучения всего тела примерно в 100 раз меньше.

Источниками поступления радона в атмосферный воздух являются растения и грунтовые воды (менее 10 ЭБк/год), природный газ (около 100 ТБк/год), сжигаемый каменный уголь (около 10 ТБк/год), образование радионуклида ^{222}Rn в домнах (примерно 10 ПБк/год). К локальным источникам поступления ^{222}Rn в атмосферу можно отнести так же геотермальные энергетические станции, добычу фосфатов, вулканическую активность.

Радон может поступать в организм с водой, пищей и воздухом. Изотопы радона – инертные газы, и поэтому распределение их в организме существенно отличается от поведения их продуктов распада. Радон легко растворяется в крови, воде и других жидкостях организма, значительно лучше растворяются в жирах, что обуславливает эффективное поглощение его жировыми тканями при поступлении в организм. При ингаляции радон распределяется сравнительно равномерно во всем теле, за исключением жира, надпочечников и костей. Доза за счет радона составляет приблизительно 1 % дозы, создаваемой дочерними продуктами распада радона. При питье воды преимущественное накопление радона происходит в желудочно-кишечном тракте, жировой ткани и мозге. Радон может проникать в организм и через неповрежденную кожу. При приеме обычной радоновой ванны (Сердюкова А.С., Капитанов Ю.Т., 1975).

Выделение радона из организма независимо от способа введения осуществляется главным образом через легкие (90 % общего количества при ингаляции, 60 % – после купания), а также через кожу (около 40 % после купания) и отчасти с мочой (0,1-0,25 %); около 90 % радона выделяется из организма человека за 1 ч, полностью – за 6-7 ч (Москалев Ю.И., 1990).

4.6. Техногенные элементы

4.6.1. Актиний

Есть лишь одна причина, по которой элемент № 89 – актиний – интересует сегодня многих. Этот элемент, подобно лантану, оказался родоначальником большого семейства элементов, в которое входят все три кита атомной энергетики – уран, плутоний и торий. Это не заслуга актиния, но, тем не менее, его место в периодической системе особое.

В.В. Станцо, 1977

Актиний – радиоактивный химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 89 и атомной массой 227; мягкий, серебристо-белый металл, светящийся в темноте. Стабильных изотопов не имеет. Природные изотопы ^{227}Ac и ^{228}Ac имеют период полураспада соответственно 21,77 г. и 6,13 ч. Искусственно получены изотопы: ^{223}Ac , ^{224}Ac , ^{225}Ac и ^{226}Ac , с периодом полураспада соответственно 2,2 мин, 2,9 ч, 10 сут. и 29 ч (Калистратова В.С., 1990).

Электронная структура атома актиния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$; атомный радиус 187,8, ионный: Ac^{3+} – 118; электроотрицательность: по Полингу 1,1, по Оллреду 1,00; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,80 (Эмсли Дж., 1993).

В хронологической таблице открытия элементов актиний стоит сразу же после полония и радия. В октябре 1899 г. о нем сообщил французский

химик Андрэ Дебьерн, один из немногих добровольных помощников Пьера и Марии Кюри в их исследованиях радиоактивных элементов. Исследуя остатки урановой смолки, из которой уже были удалены и радий, и полоний, он обнаружил слабое излучение. Значит, знаменитая смолка содержала еще один новый элемент? Такое предположение после открытия радия и полония казалось естественным и неоспоримым. А. Дебьерн предложил назвать этот элемент актинием (от греч. aktinos – излучение, свет). Были предприняты попытки выделить новый элемент, но они оказались безуспешными. Спустя год с небольшим из такой же, содержащей редкие земли, фракции урановой смолки получил сильно излучающий раствор немецкий исследователь Ф. Гизель. Ему даже удалось освободить этот раствор от примесей, получить относительно чистый излучатель – по сути дела, первый препарат актиния. Но этого Ф. Гизель не знал: он считал, что открыл новый элемент, и назвал его эманием. Но вскоре была доказана идентичность эмания и актиния, и новый элемент «не состоялся». Самое необычное здесь, наверное, то, что элемент, названный «излучающим», в действительности не мог быть открыт по его излучению. Как теперь известно, самый долгоживущий природный изотоп актиния ^{227}Ac в подавляющем большинстве случаев распадается, испуская очень мягкие, малоэнергичные β -лучи. Регистрирующая аппаратура, существовавшая на рубеже XIX и XX вв., не могла уловить это излучение. Нельзя было с ее помощью и зарегистрировать те редкие случаи, когда эти ядра распадались, испуская α -частицы. А. Дебьерн и Ф. Гизель открыли элемент № 89 не по его собственному излучению, а по излучению дочерних продуктов: по сути дела, они наблюдали излучения изотопа уже известного тория.

Элементарный актиний – серебристо-белый металл с гранцентрированной кубической решеткой, $t_{\text{пл}} 1050 \pm 50^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$, вероятно, около 3300°C ; из-за высокой радиоактивности слабо светится в темноте. На влажном воздухе покрывается белой пленкой окиси, препятствующей дальнейшему окислению металла. В соединениях актиний трехвалентен. Почти все соли актиния белого цвета, в растворах – бесцветны. Большинство из них (кроме AcPO_4) изоморфны с соответствующими соединениями лантана. Актиний образует те же нерастворимые соединения, что и лантан (гидроокись, фосфат, оксалат, карбонат, фторсиликат). Гидроокись актиния $\text{Ac}(\text{OH})_3$ имеет более основной характер, чем гидроокись лантана $\text{La}(\text{OH})_3$. Из-за чрезвычайной близости химических свойств актиния и лантана выделение актиния в чистом виде из природных объектов (содержащих лантан и другие редкоземельные элементы) связано с громадными трудностями, и поэтому миллиграммовые количества актиния (^{227}Ac) получают искусственно при облучении радия ^{226}Ra нейтронами.

Вероятность распада ^{227}Ac с испусканием α -частиц невелика, а энергия его β -частиц очень мала (46 кэВ), поэтому обнаружить какое-либо излучение, которое бы сопровождало радиоактивный распад ^{227}Ac , долгое время не удавалось, и до 1935 г. считалось, что радиоактивный распад ^{227}Ac не сопровождается излучением. Современные приборы позволяют идентифицировать такое мягкое β -излучение, но проводить его количественные измерения и сейчас довольно трудно, поэтому в опытах с микроколичествами ^{227}Ac за его поведением следят, как правило, по измерению активности дочерних продуктов. В сме-

си с бериллием ^{227}Ac служит для приготовления нейтронных источников, в которых нейтроны образуются при облучении ядер бериллия ^9Be α -частицами, испускаемыми дочерними продуктами ^{227}Ac (Бердонос С.С., 1970).

Природный изотоп ^{227}Ac присутствует во всех минералах урана в очень малых количествах. Так, в 1 т смоляной руды содержится 400 мг радия и 0,15 мг актиния. Природный изотоп ^{228}Ac находится в минералах тория. В земной коре актиний содержится в количестве $2,3 \cdot 10^{-15} \%$. Актиний обнаруживается в растениях, произрастающих на территории урановых и ториевых месторождений, а также на участках, загрязненных этим радиоактивным элементом (Рипан Р., Четяну И., 1972).

Подобно другим представителям III главной группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева, актиний избирательно накапливается в печени и скелете. После внутреннего введения в форме хлорида самая высокая концентрация актиния обнаруживалась в печени, костях, почках, надпочечниках, селезенке, костном мозге и щитовидной железе. После введения ^{227}Ac в равновесии с продуктами его распада в виде комплекса с сывороточными белками 40 % введенной дозы экскретируется в течение 28 сут., а остальная часть – с периодом полувыведения равным ~ 700 сут. При проникновении свободных ионов актиния в организм они образуют полимерные формы, взаимодействуя с различными биологическими соединениями, включая белки, аминокислоты, фосфолипиды, гидроокиси, кислоты и другие. За исключением комплекса с ДТПА, распределение ^{227}Ac мало зависит от химической формы вводимого соединения. ДТПА с триэтилтриаминогексоацетатом (ТТНА) снижают содержание актиния в организме на 60 %, но только в том случае, если течение начинается в течение 30 мин после воздействия (Калистратова В.С., 1990).

D. Newton (1968) сообщил о клиренсе ^{231}Pa и продукта его распада ^{227}Ac после аварийного поступления. Биологический период выведения из грудной клетки человека считают равным $\sim 1000 \pm 300$ сут. для ^{231}Pa и 300–400 сут. для ^{227}Ac ; период полувыведения актиния из организма в целом, из почек и печени считаются равными $2,4 \cdot 10^4$, $2,4 \cdot 10^4$ и $2,4 \cdot 10^3$ сут. соответственно, а величина всасывания из желудочно-кишечного тракта $1 \cdot 10^{-4}$ (Москалев Ю.И., 1985).

4.6.2. Америций

Первый препарат чистого америция, полученный Б. Каннигемом и Л. Эспри в сентябре 1945 г., весил 20 мкг. Для того чтобы получить их, пришлось проделать 29 разделительных операций. Спустя полгода были переработаны 200 л сбросных растворов плутониевого производства, и из них выделили первую радиохимически крупную порцию америция-241 – 10 мкг.

В.Н. Косяков, 1977

Америций – искусственно полученный радиоактивный элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 95 и атомной массой 243; относится к актиноидам. Стабильных изотопов не обнаружено. Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 232, 237–247. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{237}Am , ^{238}Am , ^{239}Am , ^{240}Am , ^{241}Am , $^{242\text{m}}\text{Am}$, ^{242}Am , ^{243}Am , $^{244\text{m}}\text{Am}$, ^{245}Am , $^{246\text{m}}\text{Am}$ и ^{246}Am ,

имеющих период полураспада соответственно 73 мин, 98 мин, 11,9 ч, 50,8 ч, 432,2 г., 152 г., 16,02 ч, 7380 лет, 10,1 ч, 2,05 ч, 25 мин и 39 мин. Наибольшее практическое значение имеет изотоп ^{241}Am (Степанов С.В., 1990).

Электронная структура атома америция: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^7 6s^2 6p^6 7s^2$; атомный радиус 184, ионный: Am^{6+} – 80, Am^{5+} – 86, Am^{4+} – 92, Am^{3+} – 107 пм; электроотрицательность по Полингу 1,3; эффективный заряд ядра по Слейтеру 4,65 (Эмсли Дж., 1993).

Синтезирован в 1944 г. американскими учеными Г. Сиборгом, Р. Джеймсом, Л. Морганом и А. Гиорсо в результате облучения плутония ^{239}Pu нейтронами. Название америцию дано от слова «Америка» по аналогии с гомологом америция в ряду лантаноидов – европием, который занимает после латана такое же место (шестое), как и америций после актиния.

Элементарный америций – серебристый металл с гексагональной решеткой, плотностью 13670 кг/м^3 , $t_{\text{пл}} 995 \pm 4^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 2607^\circ\text{C}$. Почти все исследования по химии америция выполнены с использованием изотопа ^{241}Am . Под действием собственного α -излучения этот элемент и его твердые соединения светятся в темноте. В соединениях америций проявляет валентности от +3 до +6. Америций – первый актиноид, для которого в растворах наиболее устойчива валентность 3. Растворы Am^{3+} окрашены в ярко-розовый цвет. Для четырехвалентного америция известны 3 твердых соединения (AmO_2 , AmF_4 и KAmF_5). В водной среде Am^{4+} существует только как комплексный фторидный ион, в других условиях быстро восстанавливается водой до Am^{3+} . При окислении Am^{3+} в слабощелочной среде можно получить пятивалентный америций в виде иона AmO_2^+ . В сильноокислых растворах желтый ион AmO_2^+ диспропорционирует, давая Am^{3+} и желто-коричневый ион шестивалентного америция, AmO_2^{2+} . Последний образуется и при окислении кислых растворов AmO_2^+ или при действии на Am^{3+} некоторых сильных окислителей. Как $^{241}\text{AmO}_2^+$, так и $^{241}\text{AmO}_2^{2+}$ в водных растворах энергично восстанавливаются под действием собственного сильного α -излучения (Бердонос С.С., 1970).

Источниками поступления америция в окружающую среду являются испытания ядерного оружия, атомные электростанции и аварии при производстве и применении радионуклида. Содержание глобального америция в окружающей среде постоянно увеличивается в связи с распадом ^{241}Pu . В отличие от плутония, соединения америция обладают большей растворимостью и, следовательно, большей миграционной способностью. При обследовании пострадавших, которым америций поступал в органы дыхания при различных аварийных ситуациях, отмечено, что химические соединения радионуклида могут быстро перемещаться из легких в кровь с периодом полувыведения от нескольких дней до нескольких недель и длительно задерживаться в скелете и печени. При ингаляции или интратрахеальном введении растворимых соединений ^{241}Am (нитрат, хлорид, цитрат) радионуклид относительно быстро резорбируется из легких крыс и собак в кровь. Через 32 сут. эксперимента, независимо от химической формы, у крыс в легких содержится около 5 %, у собак – 16 % поступившего количества ^{241}Am . Выведение ^{241}Am из легких крыс после прекращения хронической ингаляции происходит в 5 раз медленнее, чем при однократной ингаляции.

Основными органами депонирования ^{241}Am в организме животных и человека являются скелет, печень и почки. На уровни отложения радионуклида в

этих органах влияют химическая форма вводимого соединения и вид животного, а также возраст, путь и ритм поступления в организм. Влияние химической формы ^{241}Am на уровни отложения радионуклида во внутренних органах выражено в меньшей степени, чем у плутония. Депонирование растворимых соединений, а также оксидов ^{241}Am , поступивших в органы дыхания крыс, практически не различается: в скелете и печени животных задерживаются примерно одинаковые количества радионуклида – 20-30 % поступившего количества. При внутривенном введении цитратного комплекса ^{241}Am отмечено значительное отложение радионуклида в скелете крыс и мышей (на 10-20 % больше по сравнению с нитратом и хлоридом). В отличие от растворимых соединений ^{241}Am , гидроксид ($\text{pH} > 10$), введенный внутривенно крысам, приводит к значительному отложению радионуклида в легких (свыше 40 %) и меньшему отложению в печени и скелете. В скелете собак после однократной ингаляции нитрата ^{241}Am откладывается в 2,5 раза больше радионуклида, чем в скелете крыс и мышей. Аналогичный эффект обнаружен при внутривенном введении хлорида ^{241}Am . Введение ^{241}Am в нитратном комплексе не выявило различий в уровнях отложения радионуклида в скелете и печени разных видов животных. С увеличением возраста крыс (с 7 дней до 7 мес.) содержание радионуклида в скелете при пероральном введении уменьшается с 76 % до 45 % и возрастает в печени с 17 до 44 %. При пероральном, ингаляционном и интратрахеальном поступлении ^{241}Am взрослым крысам в скелете и печени животных откладываются примерно одинаковые доли радионуклида: до 45 % резорбированного количества. Напротив, внутривенное введение приводит к преимущественному отложению ^{241}Am в печени крыс. При хронической ингаляции относительное содержание ^{241}Am в скелете крыс возрастает со временем.

Выведение америция из организма крыс и собак происходит с калом и мочой, причем при внутривенном и внутрибрюшном поступлении в первые сутки радионуклид выводится преимущественно с мочой, а при ингаляционном или интратрахеальном – с калом. Однако суммарное выведение америция с калом примерно в два раза выше, чем с мочой.

Токсическое действие определяется воздействием α -излучения, образующимся при ядерных превращениях изотопов америция. Наиболее полно изучено биологическое действие ^{241}Am при инкорпорации у животных. При работе с большими количествами ^{241}Am в условиях недостаточной защиты возможно внешнее облучение мягким γ -излучением радионуклида. Различают острое, подострое и хроническое лучевое поражение ^{241}Am .

4.6.3. Астат

Астат – пятый галоген – наименее распространенный элемент на нашей планете, если, конечно, не считать трансураниевые элементы. Приблизительный расчет показывает, что во всей земной коре содержится лишь около 30 г астата.

В.И. Кузин, 1977

Астат – радиоактивный химический элемент VII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 85 и атомной массой 210; галоген. Стабильных изотопов не обнаружено. В природе встре-

чается четыре изотопа: ^{115}At , ^{116}At , ^{118}At и ^{119}At с периодом полураспада соответственно 0,1 мс, 0,3 мс, 0,03 с и 2 с. Из искусственных изотопов наиболее долгоживущими являются ^{207}At и ^{211}At , имеющие период полураспада соответственно 1,8 ч и 7,21 ч. С учетом ядерных изомеров известно 29 изотопов (Василенко И.Я.. 1990).

Электронная структура атома астата:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^5$; ионный радиус: At^{5+} – 57, At^- – 227 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,2, по Оллреду 1,96; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 7,60, по Клементи 15,16, по Фрезе-Фишеру 19,61 (Эмсли Дж., 1993).

В июле 1925 г. английский ученый-химик И. Фриенд отправился в Палестину. «Земля обетованная» привлекала его отнюдь, не по религиозным соображениям. Ученый намеревался собрать пробы воды Мертвого моря. По концентрации растворенных солей Мертвое море почти не имеет себе равных среди водоемов Земного шара. «Рыба в нем не живет, человек может плавать в его водах, не рискуя утонуть, – так велика плотность этих вод». Безрадостные библейские ландшафты не омрачали настроения И. Фриенда. Он верил в успех, а цель его состояла в том, чтобы обнаружить в водах Мертвого моря экаиод, который химикам никак не удавалось найти. Для извлечения экаиода из раствора хлоридов осаждалось хлористое серебро; И. Фриенд полагал, что осадок увлечет за собой и следы 85-го элемента. Однако ни рентгеноспектральный анализ, ни масс-спектрометрия не дали положительного результата.

В 1932 г. группа американских ученых во главе с Ф. Аллисоном сообщили, что ими из монацитового песка выделен продукт, в котором содержится около 0,000002 г одного из соединений элемента № 85. В честь своего штата они назвали его «алабамий» и описали даже его соединение с водородом. Однако уже вскоре после этого сообщения у нескольких ученых возникли сомнения в достоверности открытия Ф. Аллисона. Свойства алабамия резко расходились с предсказаниями периодического закона, а кроме того, к этому времени стало ясно, что элементы тяжелее висмута не имеют стабильных изотопов.

Предположение, что элемент № 85 может быть продуктом радиоактивного распада других элементов, стало отправной точкой для начала работы другой большой группы исследователей, занимавшихся поисками экаиода. Первым в этой группе следует назвать известного немецкого радиохимика Отто Гана, который еще в 1926 г. предположил возможность образования изотопов 85-го элемента при β -распаде полония.

С 1925 по 1943 г., в периодической печати появилось по меньшей мере полдюжины сообщений об открытии экаиода. Ему приписывали определенные химические свойства, присваивали звучные названия: гельвеций (в честь Швейцарии), англогельвеций (в честь Англии и Швейцарии), дакин (от названия древней страны даков в Средней Европе), лептин (в переводе с греческого «слабый», «шаткий», «обездоленный») и т. д. Однако первое достоверное сообщение об открытии и идентификации элемента № 85 сделали физики, занятые синтезом новых элементов. В 1940 г. Э. Сегре, Т. Корсон и У. Мак-Кензи получили на циклотроне в Беркли (США) пер-

вый изотоп ^{211}At , бомбардируя висмут α -частицами. Название «астат» дано от греческого *ástatos* – неустойчивый. Лишь после этого искусственного получения астата было показано, что 4 его изотопа (^{215}At , ^{216}At , ^{218}At и ^{219}At) образуются в очень маловероятных ($5 \cdot 10^{-5}$ -0,02 %) ответвлениях трех природных рядов радиоактивного распада урана и тория (Кузин В.И., 1977).

Астат хорошо адсорбируется на металлах (Ag, Au, Pt), легко испаряется в обычных условиях и в вакууме. Благодаря этому удается выделить астат (до 85 %) из продуктов облучения висмута путем их вакуумной дистилляции с поглощением астата серебром или платиной. Химические свойства астата очень интересны и своеобразны; он близок как к иоду, так и к полонию, т. е. проявляет свойства и неметалла (галогена) и металла. Такое сочетание свойств обусловлено положением астата в периодической системе: он является наиболее тяжелым (и следовательно, наиболее «металлическим») элементом группы галогенов. Подобно галогенам астат дает нерастворимую соль AgAt ; подобно иоду окисляется до пятивалентного состояния (соль AgAtO_3 аналогична AgIO_3). Однако, как и типичные металлы, астат осаждается сероводородом даже из сильноокислых растворов, вытесняется цинком из серноокислых растворов, а при электролизе осаждается на катоде. Присутствие астата определяют по характерному α -излучению. В естественных условиях астат отсутствует в тканях растений и животных (Гольданский В.И., 1970).

J.G. Hamilton и M.H. Soley (1942, 1954) изучали распределение ^{211}At в организме морских свинок 4-5-недельного возраста. Контрольным животным и животным с явлениями тиреотоксикоза, вызванного введением тиреотропного гормона, подкожно вводили равные количества ^{131}I и астата. Оба элемента избирательно накапливались в щитовидной железе в соотношении 4:1. Кривые поглощения ^{211}At и ^{131}I в щитовидной железе человека с нетоксичным зобом подобны. При этом заболевании по истечении 1 сут. поглощается около 10 % введенного астата. Через 24 ч после введения крысам содержание ^{211}At в щитовидной железе в 900 раз превышало концентрацию его в плазме крови. Динамика накопления ^{211}At в щитовидной железе сходна с таковой ^{131}I . Как показали более поздние исследования, в щитовидной железе человека ^{211}At накапливается в еще большей степени, чем у крыс, хотя и уступает в этом отношении иоду. При этом исследуя форму существования астата в щитовидной железе, ученые установили, что он связан с белками. В.О. Мохнач (1968) показал, что астат должен обладать более выраженными металлическими свойствами, чем другие галогены. Включение его в молекулу органического вещества наиболее легко происходит в тех случаях, когда он находится в промежуточном продукте реакции в положительно заряженном состоянии. Примерно в одинаковых количествах ^{211}At и ^{131}I секретировались с молоком крыс. Концентрация ^{211}At в паренхиме молочной железы значительно выше, чем в ее строме. Биологический период полувыведения астата из организма в целом и из селезенки принимался равным 27 сут., из щитовидной железы 36 сут., из яичников 13,5 сут., а всасывание из желудочно-кишечного тракта составляет 100 % (Москалев Ю.И., 1985).

4.6.4. Берклий

Со дня открытия берклия прошло больше полвека. Если поскрести по всем лабораториям мира, то в общей сложности едва ли наберется десятая доля грамма элемента № 97. По самым примерным, много не учитывающим подсчетам цена 1 грамма берклия 100 млн. долларов.

В.Н. Косяков, 1977

Берклий – искусственно полученный радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 97 и атомной массой 247; относится к актиноидам. Стабильных изотопов не имеет. Известно восемь изотопов берклия с массовыми числами 243-250. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{245}Bk , ^{246}Bk , ^{247}Bk , ^{249}Bk и ^{250}Bk , имеющих период полураспада соответственно 4,94 сут., 1,83 сут., 1380 лет, 320 сут. и 3,222 ч (Степанов С.В., 1990).

Электронная структура атома берклия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^9 6s^2 6p^6 7s^2$; ионный радиус: Bk^{2+} – 118, Bk^{3+} – 98, Bk^{4+} – 87 пм; электроотрицательность по Полингу 1,3; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,65 (Эмсли Дж., 1993).

Получен в декабре 1949 г. американскими учеными С. Томпсоном, А. Гиорсо и Г. Сиборгом в результате облучения α -частицами на циклотроне окиси америция $^{241}\text{Am}_2\text{O}_3$. Назван в честь г. Беркли (Калифорния, США), где были проведены многочисленные работы по синтезу и исследованию актиноидов, в т. ч. и берклия. При выборе названия для этого элемента ученые учли, что гомолог элемента № 97 в ряду лантаноидов – тербий, занимающий после лантана такое же восьмое место, как и берклий после актиния, назван в честь шведского города Иттербю, в окрестностях которого были впервые найдены многие редкоземельные минералы (Бердоносков С.С., 1970).

Берклий – серебристый металл; существует в двух аллотропных модификациях; температура плавления 986°C . Берклий взаимодействует с кислородом, образуя оксид и диоксид, галогенами и серой. Известны двойные соли и металлоорганические соединения берклия. Он образует комплексные соединения с минеральными и органическими кислотами (Несмеянов А.Н., 1978). Наиболее устойчивы соединения берклия в растворе при степени окисления +3. При рН, близких к щелочной среде, Bk^{3+} образует нерастворимый основной гидроксид. Оксиды, фториды, фосфаты и карбонаты берклия нерастворимы в воде. В четырехвалентном состоянии берклий является сильным окислителем.

В настоящее время область применения изотопов берклия ограничена использованием ^{249}Bk для последующего получения изотопов калифорния.

При внутривенном введении крысам нитрата ^{249}Bk радионуклид распределяется между скелетом (40 %) и печенью (18 %); небольшие количества ^{249}Bk обнаруживаются в мышцах (9 %), надпочечниках (7,3 %), коже (4,5 %), селезенке (1,3 %) и почках (1,1 %). Биологический период полувыведения из костной ткани составляет 500-600 сут. Выведение из организма животных происходит в основном с мочой 18,2 % и калом 10 % (Степанов С.В., 1990).

4.6.5. Дубний (нильсборий)

Как и все другие элементы тяжелее фермия, элемент № 105 получен в ядерных реакциях с участием ускоренных тяжелых ионов.

Ю.А. Лазарев, 1977

Дубний – искусственно полученный радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 105 и атомной массой 262; радиоактивный металл, не встречающийся в природе. Известно шесть радиоактивных изотопов дубния с массовыми числами 255, 257, 258, 260-262. Самый долгоживущий изотоп ^{262}Db имеет период полураспада 40 с. Изотопы дубния с массовыми числами 260 и 261 являются α -излучателями: период полураспада равен 0,01 и 1,8 с соответственно; превращаются в ядра лоуренсия. Изотопы дубния с массовыми числами 255 и 257 «живут» соответственно 0,6 и 30 с и тоже испускают α -частицы; превращаются в ядра менделевия. Большинство α -частиц, испускаемых при распаде ядер элемента, имеет энергию около 9 МэВ. Все изотопы наряду с α -распадом испытывают и спонтанное деление. Изотоп ^{262}Ns распадается этим способом в 60 случаях из 100; для других изотопов спонтанное деление составляет 10-20 %.

Изотоп ^{261}Db получают при бомбардировке америция-243 ускоренными на циклотроне ионами неона-22 по реакции $^{243}\text{Am}(^{22}\text{Ne}, 4n)^{261}\text{Ns}$. В лаборатории имени Э. Лоуренса бомбардировке подвергают калифорний-249 (Заикина Т.И., 1990).

К открытию элемента № 105 периодической системы Д.И. Менделеева параллельно шли два больших коллектива: Лаборатория ядерных реакций объединенного института ядерных исследований в Дубне (СССР) и Радиационная лаборатория имени Э. Лоуренса в Беркли (США).

Дубний в объектах окружающей среды не обнаружен.

4.6.6. Калифорний

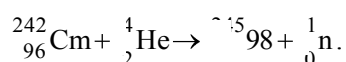
Главное применение калифорния – изготовление мощных и чрезвычайно компактных источников нейтронов. Грамм калифорния-252 испускает около $3 \cdot 10^{12}$ нейтронов в секунду.

В.И. Кузнецов, 1977

Калифорний – искусственно полученный радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 98 и атомной массой 251; относится к актиноидам. Известно 15 изотопов калифорния с массовыми числами 240-254. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов ^{244}Cf , ^{246}Cf , ^{248}Cf , ^{249}Cf , ^{250}Cf , ^{251}Cf , ^{252}Cf , ^{253}Cf и ^{254}Cf , имеющих период полураспада соответственно 19,4 мин, 35,7 ч, 333,5 сут., 350,6 г., 13,08 г., 898 лет, 2,638 лет, 17,81 сут. и 60,5 сут. (Степанов С.В., 1990).

Электронная структура атома калифорния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{10} 6s^2 6p^6 7s^2$; ионный радиус: Cf^{4+} – 86, Cf^{3+} – 98, Cf^{2+} – 117 пм; электроотрицательность по Полингу 1,3; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,65 (Эмсли Дж., 1993).

Впервые получен в 1950 г. американскими учеными С.Дж. Томпсоном, К. Стритом, А. Гиорсо и Г.Т. Сиборгом по ядерной реакции:



Новый элемент был назван калифорнием – в честь университета и штата, где были добыты его первые атомы. Авторы писали: «Известно, что название «диспрозий» происходит от греческого слова «труднодоступный». Назвав открытый элемент калифорнием, мы хотели отметить, что первооткрывателям элемента пришлось столь же трудно, как век назад пионерам Америки трудно было достигнуть Калифорнии» (Кузнецов В.И., 1977).

Калифорний – радиоактивный, серебристый металл; не встречается в природе. Существует в двух модификациях: гексагональной и орторомбической. Температура плавления около 900°C. Известны соединения, в которых калифорний проявляет степени окисления +2, +3 и +4. Единственным стабильным состоянием элемента является трехвалентное. Калифорний образует соединения с кислородом (Cf_2O_3 , $\text{Cf}_2\text{O}_3 \cdot x$, CfO_2), серой (Cf_2S_3), галогенами (галогениды: CfF_3 , CfCl_3 , CfBr_3 , CfI_3 , CfF_4 ; оксигалогениды (CfOF , CfOCl , COBr). Получены металлоорганические соединения – $\text{Cf}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ и комплексные соединения со многими минеральными и органическими кислотами.

В растворе ионы Cf^{3+} , в зависимости от pH и наличия лигандов, могут быть гидратированы или находиться в комплексе с другими соединениями. В очень кислых растворах, в среде HClO_4 и в отсутствие комплексообразователей ионы элемента гидратированы и имеют состав $\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})^{3+} \cdot n$. С ростом pH раствора степень гидролиза ионов калифорния, как и других трансплутониевых элементов, возрастает. В щелочной среде большая часть их гидролизована (Несмеянов А.Н., 1978).

Изотопы калифорния получают при длительном (3-4 года) облучении урана, плутония, америция или кюрия в ядерных реакторах с высокой плотностью потока нейтронов, а также в ходе термоядерной реакции. В настоящее время ${}^{252}\text{Cf}$ получают в ядерных реакторах при длительном облучении ${}^{239}\text{Pu}$. Полный выход изотопа составляет $3 \cdot 10^{-3}$, т. е. из 1 кг ${}^{239}\text{Pu}$ можно получить 3 г ${}^{252}\text{Cf}$. Выделение изотопа из смеси трансплутониевых элементов осуществляют ионообменным или хроматографическим методами, либо электрофорезом и экстракцией.

Благодаря испусканию мощного потока нейтронов [$2,3 \cdot 10^{12}$ нейтр/(с·г)], ${}^{252}\text{Cf}$ применяют в нейтронно-активационном анализе и нейтронной радиографии; в геологоразведке и при добыче полезных ископаемых; в сталелитейной, химической, нефтеперерабатывающей, угледобывающей промышленности; в ядерной энергетике и авиационно-космической технике. Апробирован метод контактной терапии злокачественных опухолей с использованием источников ${}^{252}\text{Cf}$ и применение их для нейтронной радиохимии.

Описаны две аварии в радиохимических лабораториях США, в результате которых небольшие количества ${}^{249}\text{Cf}$ и ${}^{252}\text{Cf}$ в виде оксидов поступили в органы дыхания (Москалев Ю.И., 1985). В одном случае удалось оценить динамику выведения ${}^{249}\text{Cf}$ из легких человека. Снижение содержания

радионуклида в легких хорошо описывалось суммой двух экспонент: 17 % радионуклида выводилось с $T_{эфф}$, равным 25 сут., 83 % – 1210 сут. (через 7 сут. после инъекции). Независимо от пути поступления, химической формы соединения, рН раствора, вида и пола животных поступившая в кровь доля калифорния распределяется в основном между скелетом, печенью и почками. Содержание калифорния в других внутренних органах составляет около 1 % резорбированного количества. Характерной особенностью распределения ^{252}Cf в организме крыс разного возраста является повышение отложения радионуклида в скелете и соответственно его снижение в печени с уменьшением возраста.

Изучение внутрискелетного отложения калифорния у собак показало, что содержание радионуклида в разных по структуре костях скелета существенно отличается от средней концентрации на орган. В плоских костях черепа, нижней челюсти и таза, где наблюдается значительная степень минерализации, содержание калифорния достигает 0,15; 0,11 и 0,13 % на 1 г сырой массы, в трабекулярных костях, грудных и поясничных позвонках – 0,67 и 0,68 %/г введенного количества.

В течение первых суток после поступления калифорния в организм радионуклид концентрируется на поверхностях костных структур, облучая органический матрикс. Причем отмечена неравномерность депонирования по костным структурам: преимущественные отложения вокруг трабекул основного губчатого вещества, на эпифизарных и метафизарных трабекулах, в меньшей степени на эндо- и периостальных поверхностях трубчатых костей и в местах, соответствующих кровеносным сосудам (Москалев Ю.И., 1985). В ходе обменных процессов калифорний, отложившийся в скелете, постепенно поступает в неорганический матрикс.

Биологический эффект калифорния обуславливается ионизирующим излучением, образующимся при ядерных превращениях изотопов. Ядерные превращения ^{252}Cf сопровождаются образованием осколков с высокой энергией, испусканием α -частиц, нейтронов, γ -излучения спонтанного деления, а также ϕ -, β -излучения образующихся осколочных элементов (Москалев Ю.И., 1985).

Таким образом, при поступлении ^{252}Cf в организм человека или животных основную дозовую нагрузку в тканях будут создавать α -излучение и высокоэнергетические осколки деления. В тех ситуациях, когда ^{252}Cf является источником внешнего облучения, поглощенная доза обусловлена нейтронами, γ -излучением спонтанного деления, а при небольших расстояниях от источника (несколько сантиметров) и β -излучением. Ведущими симптомами в картине острого лучевого поражения ^{252}Cf являются: нарушение гемодинамики с ранним повреждением сосудистой сети и развитием геморрагического синдрома, аплазия и гипоплазия кроветворных и лимфоидных органов, некробиотические и реактивные изменения костной ткани, печени, почек и связанных с ними систем и органов, инфекционные процессы, неполноценность и незавершенность восстановительных процессов, резкое сокращение продолжительности жизни (Степанов С.В., 1990).

4.6.7 Кюрий

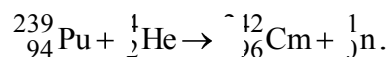
Часто можно услышать такие выражения, как «два сапога – пара», «без четырех углов изба не строится» и т. п. и т. д. У многих из нас есть свое «счастливое число». Предрассудки? Возможно. Но и в математике, и физике, и химии – науках, которым мистика абсолютно чужда, существуют свои «магические числа». В ядерной физике эти числа выражают энергетически наиболее устойчивые комбинации протонов и нейтронов в ядре, а в химии – аналогичные сочетания электронов в оболочке. Для рассказа об основах химии элемента № 96 – кюрия – вполне применимо название известного вестерна – «Великолепная семерка»... У кюрия число 5f-электронов достигает семи: оболочка наполовину застроена (всего она «вмещает» 14 электронов). Эта комбинация электронов чрезвычайно устойчива, именно поэтому можно говорить о кюри как о самом типичном представителе семейства актиноидов.

В.Н. Косяков, 1977

Кюрий – искусственно полученный радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева семейства актиноидов с порядковым номером 96 и атомной массой 247. Стабильных изотопов не имеет. Известны изотопы кюрия с массовыми числами 238-250. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{238}Cm , ^{240}Cm , ^{241}Cm , ^{242}Cm , ^{243}Cm , ^{244}Cm , ^{245}Cm , ^{246}Cm , ^{247}Cm , ^{248}Cm , ^{249}Cm , ^{250}Cm , имеющих период полураспада соответственно 2,4 ч, 27 сут., 32,8 сут., 162,8 сут., 28,5 г., 18,11 г., 8500 лет, 4730 лет, $1,56 \cdot 10^7$ лет, $3,39 \cdot 10^5$ лет, 64,15 мин, 6900 лет. Практическое значение имеют ^{242}Cm и ^{244}Cm (Степанов С.В., 1990).

Электронная структура атома кюрия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^7 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$; ионный радиус: Cm^{2+} – 119, Cm^{3+} – 99, Am^{4+} – 88 пм; электроотрицательность по Полингу 1,3; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,80 (Эмсли Дж., 1993).

Элемент № 96 впервые получен в 1944 г. американскими учеными Г. Сиборгом, Р. Джеймсом, Л. Морганом и А. Гиорсо по ядерной реакции:



Он же получается и при облучении в реакторе плутония-239: захватив два нейтрона, ядро плутония-239 превращается сначала в плутоний-241, который испускает β -частицу и становится америцием-241. Это ядро также способно захватить нейтрон. Но образующееся ядро ^{242}Am тоже β -активно: испустив электрон, оно превращается в ядро ^{242}Cm . Сейчас в столь долгой цепочке превращений уже нет нужды: исходным сырьем для получения кюрия служит изотоп ^{241}Am , выделяемый в довольно больших количествах из отработавших свое твэлов атомных электростанций. Этот америций облучают в реакторах большими потоками нейтронов: больше кюрия получается при максимальном потоке нейтронов и минимальной продолжительности облучения. Назван в честь П. Кюри и М. Склодовской-Кюри – основателей науки о радиоактивности (Косяков В.Н., 1977).

Кюрий – радиоактивный, блестящий серебристый металл с температурой плавления 1340°C и плотностью около 13 г/см³. Существует в двух аллотропных модификациях: при комнатной температуре имеет гексагональную, а при высоких – гранцентрированную кубическую решетку. Наиболее типичная степень окисления кюрия, как и других тяжелых актиноидов +3; в частности, синтезированы Cm₂O₃, CmCl₃. Однако известны и устойчивые соединения этого элемента со степенью окисления +4 – CmO₂ и CmF₄. Кюрий взаимодействует с кислородом, водяным паром и кислотами, но не со щелочами. Из растворов солей кюрия при добавлении аммиака выпадает гидроокись Cm(OH)₂, при добавлении H₂F₂ – фторид CmF₃ (практически нерастворимая соль). В растворах минеральных кислот кюрий находится в виде иона Cm³⁺. При смещении pH в сторону щелочной среды, в отсутствие комплексов происходит образование основного гидроксида, который выпадает в осадок. В растворе угольной и фосфорной кислот образует нерастворимые соединения. От других актиноидов кюрий можно отделить ионообменными методами. Сильное выделение тепла в препаратах кюрия, обусловленное его радиоактивным распадом, дает возможность использовать изотопы ²⁴²Cm, ²⁴⁴Cm и другие для создания малогабаритных источников электрического тока (Реми Г., 1974).

Растворимые и нерастворимые соединения кюрия, поступившие в органы дыхания крыс и собак, выводятся из легких относительно быстро. Не обнаружено различий в скорости выведения оксидов и простых солей радионуклида. Из крови кюрий распределяется в основном между скелетом, печенью и почками. При интратрахеальном внутривенном и подкожном введении животным хлорида ²⁴⁴Cm максимальное содержание радионуклида обнаружено в печени – 22,8; 51,3; 44,1 % и скелете – 18,5; 22,3; 28,4 % соответственно. Выведение 98,5 % ²⁴⁴Cm из печени крыс описывается экспонентой с периодом полувыведения, равным 9,6 сут.; из скелета – 1000 сут. Около 50 % отложившегося ²⁴⁴Cm в печени собак выводится с периодом полувыведения равным 11000 сут. Выведение ²⁴⁴Cm из организма происходит с калом и мочой.

Радиоактивные изотопы кюрия с массовыми числами 242 и 244, нашедшие применение в практике, являются источниками α-излучения, и поэтому становятся опасными при инкорпорации. При работе с большими количествами этих изотопов возможно воздействие гамма-нейтронного излучения, образующегося при спонтанном делении радионуклидов. Различают острое, подострое и хроническое лучевое поражение ²⁴⁴Cm.

При поступлении в органы дыхания основной формой неопухолевых отдаленных последствий является развитие пневмосклероза. Частота и распространенность пневмосклероза увеличивается с ростом поглощенной дозы в легких (Бейбраз Р.Д., 1970).

4.6.8. Лоуренсий

Элемент № 103 – последний актиноид. Последний – и самый труднодоступный... Самый долгоживущий изотоп этого элемента ^{260}Lr имеет период полураспада $3 \pm 0,5$ минуты.

В.В. Станцо, 1977

Лоуренсий – искусственно полученный радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева семейства актиноидов с порядковым номером 103 и атомной массой 260. Стабильных изотопов не имеет. Ионный радиус: Lr^{2+} – 112, $^{3+}$ – 94, Lr^{4+} – 83 пм; электроотрицательность по Полингу 1,3; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,8 (Эмсли Дж., 1993).

Электронная структура атома лоуренсия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^4 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$; ионный радиус: Lr^{2+} – 112, Lr^{3+} – 94, Lr^{4+} – 83 пм; электроотрицательность по Полингу 1,3; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,80 (Эмсли Дж., 1993).

Первые опыты по синтезу элемента № 103 были выполнены в 1961 г. американскими учеными во главе с А. Гиорсо. Результаты этих опытов в дальнейшем не подтвердились, но данное американскими исследователями название элемента № 103 в честь Э. Лоуренса сохранилось. Первые надежные сведения об изотопе ^{256}Lr получены в 1965 г. советскими физиками в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна). Они получили ядра ^{256}Lr при облучении мишени из америция ^{243}Am ускоренными ионами ^{18}O . Установлено, что ядра ^{256}Lr испускают α -частицы и что период полураспада составляет около 35 с. В 1969 г. в Дубне впервые был получен и другой изотоп ^{255}Lr . Американские физики, работающие в Беркли, в 1971 г. сообщили о синтезе изотопов лоуренсия с массовыми числами 257-260. Наиболее долгоживущим является изотоп ^{260}Lr с периодом полураспада около 3 мин. Все изотопы лоуренсия получены в ничтожно малых количествах. По химическим свойствам лоуренсий должен быть похожим на другие тяжелые актиноиды, так что наиболее типичная степень окисления лоуренсия должна равняться +3. Результаты ряда исследований свойств лоуренсия подтверждают это предположение (Бердонос С.С., 1974).

4.6.9. Менделевий

Элемент № 101 оказался последним, который удалось синтезировать классическим методом, применяя в качестве бомбардирующего агента легкую α -частицу.

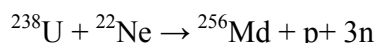
Д.Н. Трифонов, В.Д. Трифонов, 1980

Менделевий – искусственно полученный радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева семейства актиноидов с порядковым номером 101 и атомной массой 258. Стабильных изотоп не имеет. Известны изотопы менделевия с массовыми числами 252, 254-258. Наиболее устойчив α -радиоактивный изотоп ^{258}Md , период полураспада которого 54 сут.

Электронная структура атома нобелия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^4 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$; ионный радиус: Md^{2+} – 114, Md^{3+} – 96, Md^{4+} –

84 пм; электроотрицательность по Полингу 1,3; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,65 (Эмсли Дж., 1993).

Первые атомы менделевия синтезировали в 1955 г. американские ученые А. Гиорсо, Б. Харви, Г. Чоппин, С. Томпсон и Г. Сиборг, которые облучали ядра изотопа эйнштейния ^{253}Es сильно разогнанными ядрами гелия (α -частицами). При этом протекала ядерная реакция $^{253}\text{Es}(\alpha, n) ^{256}\text{Md}$. Учеными Объединенного института ядерных исследований в Дубне (СССР) в 1962 г. и позже для химических исследований были получены сотни атомов менделевия по реакции:



В первых опытах американские ученые располагали всего 17 атомами нового элемента. Тем не менее, удалось определить некоторые химические свойства нового элемента и установить его положение в периодической системе. Элемент назван в честь Д.И. Менделеева. Как и другие тяжелые актиноиды, менделевий в растворах способен проявлять степень окисления +3. Кроме того, он может иметь степени окисления +2 и, как в 1972 г. установили советские химики, +1 (Станцо В.В., 1977).

С открытием менделевия возникла новая область радиохимического исследования – химия единичных атомов со своими специфическими методами. Она оказалась незаменимой помощницей при изучении химической природы последующих трансурановых элементов. Синтез менделевия и стал переломным событием в истории открытия элементов тяжелее урана. Все прежние способы синтеза утратили свое значение, ибо нельзя накопить менделевий в количествах, достаточных для приготовления мишени. За сто первым элементом открывалась теоретическому взору неизвестная страна, населенная призраками. Уже не было сомнений в том, что следующие трансураны могут существовать лишь секунды и доли секунды (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

4.6.10. Нептуний

Радиоактивные изотопы нептуния получают в ядерном реакторе; являются побочными продуктами производства плутония. Выход изотопов нептуния по сравнению с плутонием незначителен. Образование ^{237}Np в больших количествах происходит при облучении обогащенного урана.

А.Н. Несмеянов, 1978

Нептуний – искусственно полученный радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с атомным номером 93 и атомной массой 237,0482; первый трансурановый элемент. Стабильных изотопов не обнаружено. Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 229-241. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов ^{232}Np , ^{233}Np , ^{234}Np , ^{235}Np , ^{236}Np , ^{236m}Np , ^{237}Np , ^{238}Np , ^{239}Np , ^{240m}Np и ^{240}Np , имеющих период полураспада соответственно 14,7 мин, 36,2 мин, 4,4 сут., 396,1 сут., 22,5 ч, $115 \cdot 10^3$ лет, $214 \cdot 10^4$ лет, 2,117 сут., 2,355 сут., 7,4 мин и 65 мин (Степанов С.В., 1990).

Электронная структура атома нептуния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^5 6s^2 6p^6 7s^2$; атомный радиус 131, ионный: Np^{3+} – 110, Np^{4+} – 95, Np^{5+} – 88, Np^{6+} – 82 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,36, по Олпледу 1,22; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,80 (Эмсли Дж., 1993).

Открыт в 1940 г. американскими учеными Э.М. Макмилланом и Ф.Х. Эйблсоном, которые установили, что изотоп урана ^{239}U , образующийся при облучении ^{238}U нейтронами, быстро распадается, испуская β -частицу, и превращается в изотоп элемента с атомным номером 93. В.И. Кузнецов (1977) в своем очерке пишет «4 июня 1934 г. итальянский физик Орсо Марио Корбино произнес речь на сессии академии Линчеи. Он рассказал о нейтронных бомбардировках урана и поисках 93-го элемента, предпринятых физиками Римского университета во главе с Энрико Ферми. В группу Э. Ферми кроме него самого входили талантливые молодые физики Франко Разетти, Эмилио Сегре, Эдоардо Амальди и химик Оскар Д'Агостино. Они и начали систематические исследования, облучая химические элементы один за другим. Результаты были столь обнадеживающими, что конец речи звучал так: «По этим успешным экспериментам, за которыми я слежу ежедневно, я полагаю себя вправе заключить, что новый элемент уже получен». М. Корбино не преувеличил: новый элемент действительно был получен, однако доказать это не удалось... Тем не менее, всемирно известные нейтронные опыты Энрико Ферми навсегда вошли в историю естествознания как первая научно обоснованная попытка синтезировать трансурановый элемент...».

«Э. Ферми, – пишут Д.Н. Трифонов и В.Д. Трифонов (1980), – действительно держал в руках элемент № 93, правда, которая в то время не могла быть доказана. Урановая мишень в его опытах состояла из смеси изотопов – урана-238 и урана-235. Второй из них делился под действием медленных нейтронов, образовались осколки – элементы середины периодической системы». Они чрезвычайно запутывали химическую картину, в чем удалось разобраться лишь в 1938 г. после открытия немецкими химиками Отто Ганом и Фрицем Штрассманом деления урановых ядер под действием нейтронов. Довести изыскания итальянских и немецких ученых до логического завершения суждено было американским химикам Э.М. Макмиллану и Ф.Х. Эйблсону. В начале 1940 г. в журнале «Physical Review» появилась их статья о действительном открытии девяностого третьего элемента. Ему было дано имя «нептуний», по названию планеты, следующей в солнечной системе за Ураном, тем самым подчеркивалось и некоторое сходство нептуния с ураном. Ради справедливости необходимо отметить, что в 1942 г. элемент № 93 был независимо синтезирован немецким физиком К. Штарке. В весовых количествах нептуний был выделен в 1944 г. Тринадцать изотопов нептуния известно в настоящее время. Один из них (^{237}Np) был обнаружен в 1952 г. в природе. Это еще один случай существования в природе синтезированного элемента и повод рассматривать для нептуния две самостоятельные даты открытия (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Элементарный нептуний – ковкий, сравнительно мягкий металл с серебристым блеском; плотность около 20 г/см^3 , $t_{\text{пл}} 640^\circ\text{C}$.

В соединениях проявляет степени окисления от +2 до +7. Быстро окисляется кислородом воздуха, но благодаря образованию окисной пленки на

воздухе устойчив. Порошкообразный нептуний на воздухе может самостоятельно взрываться. Металлический нептуний хорошо растворяется в разбавленных кислотах. Концентрированные серная и соляная кислоты пассивируют металл. Нептуний образует соединения с кислородом, водородом, углеродом, кремнием, азотом, фосфором и галогенами. Оксиды, фториды, карбиды, силициды, нитриды и фосфиды нептуния – нерастворимые в воде соединения, но растворимые в кислотах. Тугоплавкие соединения нептуния растворяются только в присутствии окислителей. Малорастворимыми в воде солями Np^{4+} являются оксалат, гидрофосфат, иодат, фениларсонат и комплексные фториды.

На животных показано, что нептуний плохо всасывается из желудочно-кишечного тракта. Для крыс при введении цитрата нептуния в желудочно-кишечный тракт уровень всасывания зависит от степени окисления элемента и колеблется от 2,3 % для Np^{6+} до 0,3 % для Np^{4+} .

При подкожном введении ^{237}Np постепенно резорбируется из места введения. У крыс содержание радионуклида в крови достигает максимума через 1 ч после инъекции, у кроликов – через 10 мин. При всех путях поступления резорбированная доля ^{237}Np распределяется между скелетом, печенью и почками. Хорошо растворимые соединения $^{237}\text{Np}^{5+}$ – цитрат, хлорид, нитрат – имеют скелетный тип распределения. При внутривенном введении этих соединений (рН=3) радионуклид накапливается преимущественно в скелете – 68 % введенного количества; в печени содержится до 12 %, в почках менее 5 %. При внутривенном введении оксалата или цитрата $^{237}\text{Np}^{4+}$ (рН=3) максимальное содержание радионуклида отмечено в печени (50 %) и скелете (22-14 % введенного количества). Шестивалентный ^{237}Np в меньшей степени, чем пятивалентный, накапливается в скелете (до 52 %) и в большей в печени (до 23 %), но сохраняет скелетный тип распределения. При уменьшении рН раствора пятивалентного нитрата ^{237}Np с 3 до 2 максимальное содержание радионуклида в скелете снижается до 44 %, в печени – до 8,5 %; скелетный тип распределения при этом сохраняется. Тип распределения четырехвалентного ^{237}Np , который первоначально является печеночным, изменяется на скелетный в отдаленные сроки, что объясняется более быстрым выведением радионуклида из печени. В костной ткани нептуний проявляет тропность к органическому матриксу. В отличие от плутония нептуний в большей степени накапливается в периосте и в меньшей – в эндосте кортикальной и губчатой костей.

Выведение ^{237}Np из организма животных происходит с калом и мочой. При ингаляции радионуклид в первые сутки выводится с мочой и калом примерно в одинаковых количествах. Эксперименты с внутривенным и внутрибрюшным введением растворов нептуния животным указывают на преимущественное выведение элемента с мочой. Соединения ^{237}Np , поступившие в организм, обладают химической токсичностью и вызывают радиационное поражение органов и тканей от α -излучения радионуклида. При поступлении в органы дыхания в больших количествах ^{237}Np обладает острой химической токсичностью. После интратрахеального поступления его в количестве 1,4 МБк/кг массы тела все крысы погибают в момент введения. Введение 0,14-0,25 МБк/кг вызывает раннюю гибель крыс в

11,1-17,4% случаев. ^{237}Np в количестве 1,1 кБк/кг массы тела не приводит к ранней гибели животных и не сокращает продолжительность их жизни. Это количество в 20 раз меньше того количества (22 кБк/кг за 200 сут.), которое может считаться безопасным при хроническом внутрибрюшном введении. При ежедневном введении ^{237}Np отмечено преимущественное поражение органов кроветворения, печени и почек. Хроническое внутрибрюшное введение крысам ^{237}Np 0,06 МБк/кг в сутки и выше (суммарные поглощенные дозы в скелете ≥ 15 Гр) вызывает апластические изменения костного мозга, характерные для острой лучевой болезни. Изменения в печени и почках при хроническом поступлении нептуния обусловлены также радиационным воздействием – поглощенные дозы в печени 4,5 Гр и выше, в почках – 6 Гр и выше. Из неопухолевых форм отдаленных последствий поражения ^{237}Np основным при поступлении его в легкие является развитие пневмосклероза. Заболевание выявлено у крыс, в органы дыхания которых поступают растворимые соединения ^{237}Np в количествах 15-74 кБк/кг массы тела.

В отдаленные сроки независимо от пути и ритма поступления развиваются опухоли различной локализации, но преимущественно в органах длительного депонирования (Степанов С.В., 1990).

4.6.11. Нобелий

Элемент № 102 образует нелетучий хлорид... В водных растворах наиболее устойчиво валентное состояние No^{2+} ...

В.А. Друин, 1977

Нобелий – искусственно полученный радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева семейства актиноидов с порядковым номером 102 и атомной массой 259,1009. Известны девять изотопов нобелия: ^{251}No , ^{252}No , ^{253}No , ^{254}No , ^{255}No , ^{256}No , ^{257}No , ^{258}No и ^{259}No с периодом полураспада соответственно 0,8 с, 4,5 с, 95 с, 65 с, 180 с, 3,7 с, 23 с, $1,2 \cdot 10^{-3}$ с, 1,5 ч (Друин В.А., 1977).

Электронная структура атома нобелия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^4 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$; ионный радиус: No^{2+} – 113, No^{3+} – 95, No^{4+} – 83 пм; электроотрицательность по Полингу 1,3; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,65 (Эмсли Дж., 1993).

Первой заявила о получении атомов элемента № 102 в 1957 г. международная группа ученых, работавших в Стокгольме (Швеция), которая и предложила назвать его в честь А. Нобеля, основателя фонда международных (нобелевских) премий. Окончательно идентифицирован в 1958 г. А. Гиорсо, Т. Сиккелэндом, Дж. Уолтоном и Г.Т. Сиборгом (Беркли, Калифорния, США). Первые надежные сведения об изотопах элемента № 102 с массовыми числами 251-256 получены в 1963-1967 гг. группой советских физиков в Дубне, которую возглавлял Г.Н. Флеров. Для их синтеза ядра изотопов урана, плутония и америция облучали ускоренными ионами неона, кислорода и азота. Результаты дубненской группы были полностью подтверждены. Советские ученые предложили дать 102-му элементу название «жолиотий» (лат. Joliotium, символ JI) в честь Фредерика Жолио-Кюри. Общепринятого названия у элемента № 102 пока нет. До 1974 г. изотопы

нобелия получены в микроколичествах с массовыми числами 251-259; наиболее долгоживущий ^{259}No (период полураспада около 1,5 ч) синтезирован в 1970 г. в Ок-Ридже (США). Первая химическая идентификация элемента 102 выполнена группой сотрудников Г.Н. Флерова по методике, разработанной для изучения курчатовия. Оказалось, что летучесть хлорида элемента № 102 близка к летучести хлоридов фермия и калифорния – других актиноидов. Наиболее устойчивая степень окисления нобелия в растворе +2; в степень окисления +3 переходит под действием сильных окислителей.

В тканях и органах растений, животных и человека нобелий отсутствует.

4.6.12. Плутоний

С плутонием связаны очень большие надежды и очень большие опасения человечества. Это самый дорогой из технически важных металлов – он намного дороже серебра, золота и платины. Он поистине драгоценен... Ни для кого не секрет, что ядерные бомбы, хранящиеся в арсеналах, начинены плутонием-239 и что их, этих бомб, достаточно, чтобы нанести непоправимый ущерб всему живому на Земле. В то же время без плутония не существовало бы перспективы мирного использования ядерной энергии в больших масштабах. Для «мирного атома» просто не хватило бы урана-235. Зло, нанесенное человечеству открытием ядерной энергии, не уравновешивалось бы, пусть даже частично, достижениями «доброе атома».

В.И. Кузнецов, 1977

Плутоний – искусственно полученный радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 94 и атомной массой 244; относится к актиноидам. Известны изотопы с массовыми числами 232-246. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{234}Pu , ^{235}Pu , ^{236}Pu , ^{237}Pu , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , ^{243}Pu , ^{244}Pu , ^{245}Pu и ^{246}Pu , имеющих период полураспада соответственно 8,8 ч, 25,3 мин, 2,85 г., 45,3 сут., 87,74 г., 24065 лет, 6537 лет, 14,4 г., $3,763 \cdot 10^5$ лет, 4,956 ч, $8,26 \cdot 10^7$ лет, 10,5 ч и 10,85 сут. Практическое значение имеют изотопы ^{238}Pu и ^{239}Pu (Степанов С.В., 1990).

Электронная структура атома плутония: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$; атомный радиус 151 (α-форма), ионный: Pu^{2+} – 108, Pu^{4+} – 93, Pu^{5+} – 87, Pu^{6+} – 81 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,28, по Олпреду 1,22; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,65 (Эмсли Дж., 1993).

Изотоп плутония ^{238}Pu был открыт в 1940 г. американскими радиохимиками Г.Т. Сиборгом, А. Валем и Дж.У. Кеннеди при облучении урана ядрами тяжелого водорода – дейтронами. Назван в честь планеты Плутон.

Определяющую роль в истории изучения плутония сыграл изотоп ^{239}Pu , синтезированный весной 1941 г. Во-первых, он оказался долгоживущим, во-вторых, под действием медленных нейтронов ^{239}Pu делился гораздо более интенсивно, чем ^{235}U . Это решающим образом повлияло на его использование для создания ядерного оружия. Поэтому химические и физические свойства элемента стали исследовать с особым вниманием и тщательностью. В итоге плутоний оказался одним из самых изученных

элементов периодической системы. Кроме того, плутоний-239 ученые могли использовать в качестве мишени для синтеза следующих трансуронов (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Плутоний – блестящий белый металл, при температурах от комнатной до 640°C ($t_{пл}$) существует в шести аллотропных модификациях. Аллотропные превращения плутония сопровождаются скачкообразными изменениями плотности (рис. 131; Бердонос С.С., 1975). Уникальная особенность металлического плутония состоит в том, что при нагревании от 310 до 480°C он не расширяется, как другие металлы, а сжимается. Химические свойства плутония во многом сходны со свойствами его предшественников в периодической системе – ураном и нептунием. Плутоний образует соединения со степенями окисления от +2 до +7. Известны окислы PuO , Pu_2O_3 , PuO_2 и фаза переменного состава $Pu_2O_3 - Pu_4O_7$. В соединениях с галогенами плутоний обычно проявляет степень окисления +3, но известны также галогениды PuF_4 , PuF_6 и $PuCl_4$. В растворах плутоний существует в формах Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ (плутоноил-ион), PuO_2^{2+} (плутонил-ион) и PuO_5^{3-} , отвечающих степеням окисления от +3 до +7. Указанные ионы (кроме PuO_5^{3-}) могут находиться в растворе одновременно в равновесии. Ионы плутония всех степеней окисления склонны к гидролизу и комплексообразованию.

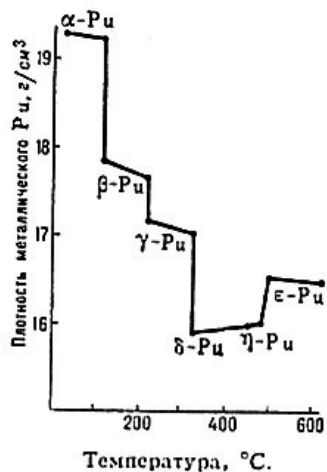


Рис. 131. Изменение плотности металлического плутония при нагревании

Из всех изотопов плутония наиболее важен α-радиоактивный ^{239}Pu . Ядра ^{239}Pu способны к цепной реакции деления под действием нейтронов, поэтому ^{239}Pu можно использовать как источник атомной энергии (энергия, освобождающаяся при расщеплении 1 г ^{239}Pu , эквивалентна теплоте, выделяющейся при сгорании 4000 кг угля). В СССР первые опыты по получению ^{239}Pu были начаты в 1943-1944 гг. под руководством академиков И.В. Курчатова и В.Г. Хлопина. Впервые плутоний был выделен из облученного нейтронами урана в 1945 г. В предельно сжатые сроки были выполнены обширные исследования его свойств, и в 1949 г. в СССР начал работать первый завод по радиохимическому выделению плутония.

Промышленное производство ^{239}Pu основано на взаимодействии ядер ^{238}U с нейтронами в ядерных реакторах. Последующее отделение плутония от урана и высокорadioактивных продуктов деления осуществляют радиохимическими методами (соосаждением, экстракцией, ионным обменом и др.). Металлический плутоний обычно получают восстановлением PuF_3 , PuF_4 или PuO_2 парами бария, кальция или лития. Как делящийся материал, ^{239}Pu используют в атомных реакторах и в атомных и термоядерных бомбах. Изотоп ^{238}Pu применяют для изготовления атомных электрических батареек, срок службы которых достигает 5 лет и более. Такие батарейки могут применяться, например, в генераторах тока, стимулирующих работу сердца (Берданосов С.С., 1975).

^{239}Pu в природе образуется в урановых рудах в результате действия нейтронов на ^{238}U ; его содержание в рудах колеблется от 0,4 до 15 частей элемента на 10^{12} частей урана (Несмеянов А.Н., 1978).

Плутоний концентрируется морскими организмами: его коэффициент накопления для водорослей составляет 1000-9000, для планктона (смешанного) – около 2300, для моллюсков – до 380, для морских звезд – около 1000, для мышц, костей, печени и желудка рыб – 5, 570, 200 и 1060 соответственно. Наземные растения усваивают плутоний главным образом через корневую систему и накапливают его до 0,01 % от своей массы. В организме человека плутоний задерживается преимущественно в скелете и печени, откуда почти не выводится (особенно из костей). Наиболее токсичный ^{239}Pu вызывает нарушение кроветворения, остеосаркомы, рак легких. С 70-х гг. XX в. доля плутония в радиоактивном загрязнении биосферы возрастает. Так, облученность морских беспозвоночных за счет плутония становится больше, чем за счет ^{90}Sr и ^{137}Cs (Поликарпов Г.Г., 1975).

Анализ возможных путей решения проблемы удовлетворения растущих энергетических потребностей в мире свидетельствуют о том, что необходимые темпы роста энергетики в ближайшем будущем могут быть обеспечены за счет широкого использования ядерной энергии. По прогнозам Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) общая установленная мощность мировой энергетики в ближайшее время может возрасти до 5230-6200 ГВт, а доля атомных электростанций (АЭС) в производстве электроэнергии – до 20-27 %. Но АЭС – это только часть топливно-энергетического комплекса, ядерного топливного цикла (ЯТЦ), на различных этапах которого возможно поступление в окружающую среду определенного количества радионуклидов, в т. ч. трансурановых изотопов (ТУЭ). Наибольшее количество ТУЭ поступает в окружающую среду на этапе ЯТЦ, связанном с переработкой облученного горючего. Так, по данным Е.А. Федорова, А.С. Бакурова, М.Н. Федоровой и др. (1986), суммарная α -активность, выбрасываемая в атмосферу, составляет 1000 МБк в год, что соответствует нормальной мощности выброса 0,4 МБк. При этом 71 % суммарной α -активности обусловлен изотопами плутония.

Современная ядерная энергетика работает в основном по открытому или неполному циклу, который заканчивается хранением обработанного топлива, выгруженного из реактора. Перемещение попавшего в окружающую среду плутония в экосистемах определяется физическими, химическими, биотическими процессами и хозяйственной деятельностью человека.

Е.А. Федоров, А.С. Бакурова, М.Н. Федорова и др. (1986) изучали поступление плутония в растения из почвы и питательного раствора. Плутоний был внесен в выщелоченный чернозем и питательный раствор в виде нитрата и оксалата (табл. 138).

Таблица 138. Коэффициент накопления плутония растениями пшеницы из почвы и питательного раствора

Среда	Форма соединения плутония	
	оксалат	нитрат
Почва	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
Питательный раствор	$(8,1 \pm 5,8) \cdot 10^{-2}$	$(7,4 \pm 1,6) \cdot 10^{-2}$

Результаты показывают, что при внесении плутония в почву размеры корневого поступления его в растения меньше на 2-3 порядка величин по сравнению с водными культурами. Из почвы в растения в большей степени поступает плутоний, внесенный в форме оксалата.

Как показали исследования вышеупомянутых авторов, поступление плутония в растения во многом зависит от типа почв (табл. 139). Наименьшее поступление плутония в растения было отмечено на торфе, на других типах почв наблюдался значительно больший переход плутония в растения.

Таблица 139. Коэффициент накопления плутония растениями из разных типов почв, $n \cdot 10^{-4}$

Почва	Лук		Ячмень, надземная масса	Редис, ботва
	листья	луковица		
Торф (степень разложения 50 %)	0,1±0,02	1,8±0,4	0,4±0,05	2,5±0,8
Пойменная легкосу-глинистая	0,3±0,04	10±2	–	29±9
Чернозем выщелоченный среднесугли-нистый	0,7±0,2	8,4±2,2	3,7±1,2	14±3
Дерново-подзолистая среднесуглинистая	1,2±0,3	16±3	–	49±8
Аллювиально-слоистая	1,6±0,4	9,3±2,1	5,6±1,7	23±3
Темно-серая лесная среднесуглинистая	2,0±0,5	10±2	6,7±1,7	11±2

Одним из показателей подвижности плутония в почве является переход его в различные вытяжки. Результаты исследования показывают, что в солевую и кислотную вытяжки плутоний переходит в незначительных количествах из торфа, чернозема, темно-серой лесной и дерново-подзолистой почв; большая подвижность плутония наблюдается в почвах легкого механического состава. Наибольшее количество плутония извлекается 0,1 моль/л раствором лимонной кислоты, являющейся комплексобразователем (табл. 140; Федоров Е.А., Бакурова А.С., Федорова М.Н. и др., 1986).

По данным Е.А. Федорова, А.С. Бакурова, М.Н. Федоровой и др. (1986) разные культуры и органы растений могут резко различаться по содержанию в них плутония: значения коэффициентов накопления плутония изменялись в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ (табл. 141).

Таблица 140. Переход плутония из почвы в различные вытяжки, %

Почва	Лимонная кислота	Азотная кислота	Ацетат аммония, 1 моль/л
	0,1 моль/л		
Чернозем выщелоченный	23	1,1	0,4
Торф	26	1,1	0,6
Темно-серая лесная	35	1,7	0,8
Аллювиально-слоистая	38	12	1,1
Дерново-подзолистая	53	2,6	0,3
Пойменная легкосуглинистая	64	9,9	0,8

Таблица 141. Коэффициенты накопления плутония растениями в полевых условиях, $\cdot 10^{-4}$

Культура	Основная продукция	Побочная продукция
Пшеница	0,1±0,01	1,5±0,5
Ячмень	1,0±0,2	9,0±2,0
Лук	3,9±0,8	79±25
Картофель	4,1±1,1	37±4,0
Томаты	5,0±1,0	240±80
Огурцы	12±2,0	250±50
Редис	110±10	200±20
Салат	170±20	—

Наименьшее содержание плутония наблюдалось в зерне, наибольшее в надземной массе культур, либо частично контактирующих с почвой ввиду полегания (огурцы), или характеризующихся опушенностью (ботва томатов), а также в надземной массе низкорослых культур (салат, ботва редиса). Как показали многолетние наблюдения вышеупомянутых авторов, корневое поступление плутония из почвы пренебрежимо мало по сравнению с внекорневым загрязнением растений в естественных условиях.

Миграция плутония в окружающей среде тесно связана с растворимостью его соединений в природных средах, поэтому первоначальная химическая форма радионуклидов имеет решающее значение в перемещении их по цепи почва (вода)–растения–животные–человек. При ядерных испытаниях плутоний поступает в окружающую среду в виде оксидов и отдельных атомов. Тугоплавкие оксиды плутония, образующиеся в небольших количествах при взрывах, практически нерастворимы. Основная доля плутония и америция, осевших с глобальными выпадениями в виде отдельных атомов, образует более растворимые соединения. Химические соединения плутония в выбросах предприятий по переработке топлива представлены в основном растворимыми формами, а также комплексными соединениями с органическими лигандами.

Поверхностные слои почвы и донные отложения в настоящее время являются основным резервуаром плутония (более 99 % поступившего в

окружающую среду элемента). На долю плутония, находящегося в биологических компонентах экосистем, приходится менее 1 %. Количество плутония, связанного с животными, в 5-10000 раз меньше количества радионуклида, связанного с растениями. Основное количество плутония, находящегося в почве, присутствует в нерастворимой четырехвалентной форме, коэффициент диффузии которой составляет 10^{-9} см²/с. В зависимости от источника поступления и состава почвы до 10 % всего количества плутония в ней может находиться в растворимой, доступной для усвоения растениями форме. Перераспределение соединений плутония по поверхности земли обусловлено в основном ветровым переносом и эрозией почвы. Ветровой перенос приводит к накоплению плутония около любых препятствий, в т. ч. и растений. Отмечено, что наибольшие концентрации плутония имеют низкорослые растения (травы, лишайники, мхи). При этом поверхностное загрязнение на несколько порядков выше, чем накопление за счет процессов усвоения. Коэффициенты накопления плутония и америция при внешнем загрязнении в зависимости от состава почвы изменяются в пределах от 10^{-1} до 10^{-3} , а коэффициент накопления при активном поглощении находится в пределах 10^{-3} - 10^{-8} .

Ингаляционное поступление изотопов плутония наблюдается у работников плутониевых заводов, а также у проживающих вблизи предприятий по переработке ядерного топлива, и у людей, вдыхавших глобальный плутоний. Концентрация этого элемента в легких людей изменилась в период с 1953 г. по настоящее время от 0,007 до 0,2 Бк/г. При этом концентрация плутония в лимфатических узлах в 6,5 раза выше, чем в легочной ткани. Биологический период полувыведения плутония из легких человека составляет 250–500 сут. С увеличением диаметра частиц аэрозоли от 0,2 до 10 мкм отложение в легочной ткани уменьшается с 50 до 5 %, но возрастает содержание в носоглоточной области – с 5 до 85 %. Аэрозоли соединений плутония с диаметром частиц около 1 мкм откладываются в легких в количестве 25 %. Диоксид ²³⁹Pu, полученный при высокой температуре (600-1000°C), практически не резорбируется из легких в кровь и концентрируется в лимфатических узлах легких. Через 4 года после ингаляции диоксида ²³⁹Pu в легких собак обнаружено 42 %, в лимфатических узлах 49 %, в скелете 2 %, в печени 5 %, в мышцах 1 %. Напротив, диоксид плутония, приготовленный при комнатной температуре, до 20 % резорбируется из легких в кровь и распределяется между печенью и скелетом. Резорбция из легких соединений ²³⁸Pu отличается от ²³⁹Pu большей транспортабельностью. Диоксид ²³⁸Pu свободнее проходит альвеолярно-капиллярный барьер, в небольших количествах задерживается в лимфатических узлах и в значительных количествах, так же как и нитрат ²³⁹Pu, откладывается в органах вторичного депонирования. Объясняется это большей растворимостью оксидов ²³⁸Pu по сравнению с оксидами ²³⁹Pu. Биологический период полувыведения ²³⁸PuO₂ из легких крыс составляет 30 сут., ²³⁹PuO₂ – 150-500 сут. Растворимые соединения плутония выводятся из легких в среднем в 3 раза быстрее, чем нерастворимые. Независимо от пути поступления и химической формы плутония, а также вида животного, органами вторичного депонирования плутония являются ске-

лет, печень и почки. Выведение плутония из организма происходит в основном с калом и мочой.

Токсическое действие определяется воздействием α -излучения на органы и ткани. Особую опасность представляет инкорпорация плутония, т. к. в этом случае энергия α -частиц будет реализована полностью. Различают острое, подострое и хроническое лучевое поражение плутонием.

Острое лучевое поражение животных плутонием характеризуется резким сокращением продолжительности жизни, падением массы тела, развитием геморрагического синдрома и угнетением костно-мозгового кроветворения, некробиотическими изменениями внутренних органов. Острая форма лучевого поражения развивается у крыс после введения более 740 кБк/кг массы тела, у мышей и кроликов – более 418 кБк/кг, у собак – более 92,5 кБк/кг. Гибель животных наступает в первые 2-3 недели от апластической анемии и лейкопении, а также от кровоизлияний различной локализации. Для крыс при внутривенном введении нитрата ^{239}Pu $\text{LD}_{50/30}=2183(1813-2553)$ кБк/кг. Для подострого лучевого поражения плутонием характерно сочетание атрофических, дегенеративных и репаративных процессов. У животных наблюдаются существенное сокращение продолжительности жизни, изменения со стороны сосудистой системы, умеренное угнетение костно-мозгового кроветворения, сменяющееся различной степенью восстановления, атрофические и дегенеративные изменения внутренних органов. Количества плутония, обладающие подостро эффективным действием, для крыс составляют 111-740 кБк/кг массы тела, для кроликов – не более 259 кБк/кг, для собак – менее 92,5 кБк/кг. Для крыс при внутривенном введении нитрата ^{239}Pu $\text{LD}_{50/120}=907(537-1166)$ кБк/кг. Количества ^{239}Pu , вызывающие хроническое поражение, составляют для мышей менее 6 кБк/кг массы тела, для крыс – менее 47 кБк/кг, для кроликов – менее 74 кБк/кг, для собак – менее 4 кБк/кг, для свиней – менее 48 кБк/кг. Хроническое поражение характеризуется небольшим сокращением продолжительности жизни, полиморфностью симптоматики с развитием в отдаленные периоды гиперпластических и гипопластических процессов в облученных тканях и органах. Для крыс при внутривенном введении нитрата ^{239}Pu $\text{LD}_{50/360}=470(296-518)$ кБк/кг массы тела (Степанов С.В., 1990).

4.6.13. Полоний

Элемент № 84 – полоний – первый элемент, вписанный в таблицу Менделеева после открытия радиоактивности. Он же первый (по порядку атомных номеров) и самый легкий из элементов, не имеющих стабильных изотопов. Он же один из первых радиоактивных элементов, примененных в космических исследованиях.

В.В. Станцо, 1977

Полоний – радиоактивный химический элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 84 и атомной массой 209; мягкий серебристо-серый металл. Стабильных изотопов полония не обнаружено. Известно 27 радиоактивных изотопов с массовыми числами 192-218. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у

изотопов ^{203}Po , ^{205}Po , ^{207}Po , ^{210}Po , ^{211}Po , ^{212}Po , ^{213}Po , ^{214}Po , ^{215}Po , ^{216}Po и ^{218}Po , имеющих период полураспада соответственно 36,7 мин, 1,8 ч, 350 мин, 138,38 сут., 0,516 с, 0,305 мкс, 4,2 мкс, 164,3 мкс, 0,00178 с, 0,15 с и 3,05 мин (Москалев Ю.И., 1990).

Электронная структура атома полония: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^2 6p^4$; атомный радиус 167, ковалентный – 153, ионный: Po^{2-} – 230, Po^{4+} – 65 пм; электроотрицательность: по Полингу 2,0, по Оллреду 1,76; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 6,95, по Клементи 14,22, по Фрезе-Фишеру 18,31 (Эмсли Дж., 1993).

Полоний был первым природным радиоактивным элементом, открытым радиометрическим методом. Еще в 1870 г. его важнейшие свойства предсказал Д.И. Менделеев. «Среди тяжелых металлов, – писал он, – можно ожидать элемента, аналогичного теллуру и с атомным весом больше, чем у висмута. Он должен обладать металлическими свойствами, давать кислоту, по составу и свойствам сходную с серной, с окислительной способностью более сильной, чем теллуровой кислоты... Для оксида RO_2 уже нельзя ожидать кислотных свойств, которые еще наблюдаются в теллуристой кислоте. Этот элемент будет образовывать металлоорганические соединения; водородистые соединения у него не будут существовать...»

История открытия полония достаточно хорошо известна. Его открыли Пьер Кюри и Мария Склодовская-Кюри. В лабораторном журнале супругов Кюри символ «Po» рукой Пьера вписан 13 июля 1898 г. Вот как описал В.В. Станцо (1977) открытие полония: «Спустя несколько лет после смерти Пьера Кюри его жена и соавтор двух самых ярких его открытий написала книгу «Пьер Кюри». Благодаря этой книге мы «из первых рук» узнаем историю открытия полония и радия, знакомимся с особенностями и принципами работы двух выдающихся ученых. Вот отрывок из этой книги: «...Рудой, избранной нами, была смоляная обманка, урановая руда, которая в чистом виде приблизительно в четыре раза активнее окиси урана... Метод, примененный нами, – это новый метод химического анализа, основанный на радиоактивности. Он заключается в разделении обычными средствами химического анализа и в измерении, в надлежащих условиях, радиоактивности всех выделенных продуктов. Таким способом можно составить себе представление о химических свойствах искомого радиоактивного элемента; последний концентрируется в тех фракциях, радиоактивность которых становится все больше и больше по мере продолжающегося разделения. Вскоре мы смогли определить, что радиоактивность концентрируется преимущественно в двух различных химических фракциях, и мы пришли к выводу, что в смоляной обманке присутствуют, по крайней мере, два новых радиоэлемента: полоний и радий. Мы сообщили о существовании элемента полония в июле 1898 г. и о радии в декабре того же года...» Первое сообщение о полонии датировано 18 июля. Оно написано в высшей степени сдержанно и корректно. Есть там такая фраза: «Если существование этого нового металла подтвердится, мы предлагаем назвать его полонием, по имени родины одного из нас. По-латыни Polonia – Польша».

По химическим свойствам полоний ближе всего к теллуру. В соединениях проявляет степени окисления –2, +2, +4 и +6. Известны окислы PoO ,

PoO₂ и PoO₃. При действии цинка на солянокислый раствор полония образуется летучий гидрид PoH₂. В растворах полония существуют ионы PoO₄²⁻, PoO₃²⁻, Po⁴⁺ и Po²⁺. Известна гидроокись полония – PoO(OH)₂. В весовых количествах синтезированы легко гидролизующиеся тетрагалогениды полония и сульфаты различных составов. Методом носителей синтезированы полонийорганические соединения, в которых осуществляется связь полоний-углерод (Бердонос С.С., 1975).

Кларк полония земной коры равен $2 \cdot 10^{-15}$ %. В геосфере и биосфере Земли этот элемент присутствует в виде природных изотопов, включающих ²¹⁰Po и несколько короткоживущих радионуклидов, образование которых связано с радиоактивным распадом в пределах уранового ряда U–Ra–Pb. Основным источником изотопа ²¹⁰Po в окружающей среде является ²²²Rn, выделяющийся из почвы. Для средних широт Северного полушария средние концентрации ²¹⁰Po в атмосфере составляют $0,12 \cdot 10^{-3}$ Бк/м³. Концентрация ²¹⁰Po в почве колеблется в пределах $(7,4-22,2) \cdot 10^{-2}$ Бк/г в зависимости от типа почвы; в атмосферных осадках – $(0,37-9,2) \cdot 10^{-2}$ Бк/л; в воде открытых водоемов концентрация ²¹⁰Po в 10-100 раз меньше (Москалев Ю.И., 1990).

Изотоп ²¹⁰Po – обычный компонент естественных радиоактивных выпадений. В растения поступает из почвы через корни или из атмосферы в результате отложения на наземных органах. Согласно данным Н.С. Bowen (1979), содержание природного изотопа ²¹⁰Po в наземных растениях изменяется от 8 до 12 Бк/кг сухой массы. При загрязнении окружающей среды радионуклидами может иметь место значительное возрастание содержания ²¹⁰Po в растениях.

В небольших количествах – $1 \cdot 10^{-4}$ пкюри/г ²¹⁰Po находится в морской воде; он может накапливаться морскими организмами. Так, у водорослей *Rhodospira umbilicalis* коэффициент накопления его равен приблизительно 1000. В организм животных и человека полоний поступает с пищей. Примерное содержание его в морской рыбе составляет 20-100 пкюри/кг, мясе – 2-3, хлебе – 1, крупе – 2, чае – 500-600 пкюри/кг. В организме животных удельная концентрация полония составляет $4 \cdot 10^{-5}$ пкюри/г сырой ткани. Этот элемент относительно равномерно распределяется по отдельным органам.

Поступление ²¹⁰Po в организм человека с пищей составляет от $3,7 \cdot 10^{-2}$ до $37 \cdot 10^{-2}$ Бк/сут. Доля его поступления с питьевой водой в общем поступлении не превышает нескольких процентов. В районах с нормальным естественным радиационным фоном принято значение поступления ²¹⁰Po, равное $11,1 \cdot 10^{-2}$ Бк/сут. Полоний концентрируется преимущественно в мягких тканях и распределяется в них сравнительно равномерно. Общее содержание ²¹⁰Po в организме человека составляет ~18,5 Бк, из них 11,8 Бк находится в костях, а 6,3 Бк – в мягких тканях. При этом указанное содержание ²¹⁰Po в организме человека обусловлено в основном не поступлением этого элемента с пищей, а образованием в организме при распаде ²¹⁰Pb. На долю поступления с пищей приходится ~2,78 Бк, а ~85 % общего содержания ²¹⁰Po обусловлено распадом ²¹⁰Pb (Парфенов Ю.Д., 1974). У пастухов, питающихся мясом северных оленей или карибу, во всех тканях ²¹⁰Po содержится ~ в 10 раз больше, чем у жителей других районов (Kauhanen P., Miettinen J.K., 1969).

Различные результаты получены о путях экскреции ^{210}Po . R.M. Fink (1950) пришел к заключению, что полоний выводится с калом в 10-20 раз больших количествах, чем с мочой. D.H. Naimark (1948) сообщил, что из всосавшегося в желудочно-кишечном тракте ^{210}Po $\sim 1/10$ выделяется с мочой и $9/10$ с калом. Некурящие выделяют с мочой $0,04 \cdot 10^{-2}$ Бк ^{210}Po в сутки, курящие – $0,24 \cdot 10^{-2}$ Бк (Radford E.J., Hunt V.R., 1964). С калом выделяется большая часть поступающего ^{210}Po – от $6,3 \cdot 10^{-2}$ до $23,6 \cdot 10^{-2}$ Бк, а величина выведения его с калом для условного человека принята равной 11,8 Бк. Баланс полония для условного человека (для некурящих): поступление с пищей и жидкостями $0,118$ Бк/сут.; с воздухом $3,7 \cdot 10^{-4}$; выделение с мочой $0,4$, с фекалиями $0,118$ Бк/сут., другими путями – следы (Москалев Ю.И., 1985).

Биологическое действие ^{210}Po обусловлено α -излучением. В экспериментах на животных показана высокая токсичность этого радионуклида в больших концентрациях. Так, концентрации ^{210}Po выше $0,0003$ мккюри/г живой массы снижали продолжительность жизни белых крыс, изменяли состав периферической крови, вызывали цирроз печени; в отдаленные сроки у животных развивались опухоли почек, толстого кишечника, семенников и ряда других органов (Кальченко В.А., 1975).

4.6.14. Прометий

Элемент № 61 – один из четырех искусственных нетрансурановых элементов. В природе этот элемент образуется в результате радиоактивного распада ядер тяжелых элементов.

В.В. Станцо, 1977

Прометий – радиоактивный химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 61 и атомной массой 145; относится к лантаноидам. Известно 16 изотопов прометия с массовыми числами 141–154. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{141}Pm , ^{142}Pm , ^{143}Pm , ^{144}Pm , ^{145}Pm , ^{146}Pm , ^{147}Pm , $^{148\text{m}}\text{Pm}$, ^{148}Pm , ^{149}Pm , ^{150}Pm и ^{151}Pm , имеющих период полураспада соответственно 20,9 мин, 40,5 с, 265 сут., 363 сут., 17,7 г., 2020 сут., 2,6234 г., 41,3 сут., 5,37 сут., 53,08 сут., 2,68 ч и 28,4 ч. Наибольший практический интерес представляет ^{147}Pm – мягкий β -излучатель (Василенко И.Я., 1990).

Электронная структура атома прометия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$; атомный радиус 181,0, ионный Pm^{3+} – 106,0 пм; электроотрицательность по Оллреду 1,07; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 2,85, по Клементи 9,4, по Фрезе-Фишеру 19,94 (Эмсли Дж., 1993).

Поиски прометия безуспешно предпринимались с начала XX в. Его неоднократно то «открывали», то «закрывали». Так в 1926 г. американские ученые из Иллинойского университета Б. Гопкинс, Л. Интема и Дж. Гаррис заявили об открытии элемента № 61 на основании анализа рентгеновских и оптических спектров. Новорожденный элемент получил имя «иллиний», и символ П занял пустовавшую 61 клетку менделеевской системы. Прошло лишь несколько месяцев, как появился другой претендент на клетку № 61. Итальянцы Л. Ролла и Л. Фернандес открыли новый

элемент и назвали флоренцием Fl. Его открыли. На полях рукописной таблицы химических элементов, обнаруженной в архиве чешского ученого Богуслава Браунера было записано по-немецки: «№ 61 ist das von mir 1902 vorhergesagte fehlende Elemente», т. е. «№ 61 – это предсказанный мной в 1902 г. недостающий элемент». Пока энтузиасты пытались поместить в 61 клетку таблицы Д.И. Менделеева символ Fl, В. Прандтль опроверг существование этого элемента. Окончательный приговор иллинию вынесли соотечественники В. Прандтля И. Ноддак и В. Ноддак, которые заявили, что, если бы данные американских химиков соответствовали действительности, они (Ноддаки) неизбежно выделили бы иллиний. И. Ноддак высказала оригинальное предположение: «Иллиний присутствовал на Земле в ранние геологические эпохи. Но это был сильно радиоактивный элемент с небольшим периодом полураспада и поэтому довольно быстро распался, исчез с нашей планеты».

К поиску элемента № 61 подключились физики. Целенаправленные попытки синтеза этого элемента с помощью ядерных реакций начали в 1938 г. американские физики М. Пул и Л. Куилл, которые облучали неодим дейтронами. Доказать факт образования нового элемента ученые не смогли, хотя и утверждали, что им удалось получить изотоп нового элемента с массовым числом 144 и периодом полураспада 12 ч. Ими было предложено название «циклоний», означающее – получен с помощью циклотрона.

Датой открытия прометия считается 1945 г., когда американские исследователи Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориэлл методом ионообменной хроматографии выделили его из продуктов деления урана и идентифицировали химически. Теперь шестьдесят первый элемент иллиний (он же флоренций, он же циклоний) должен был в конце концов обрести окончательное имя. Авторы открытия впоследствии вспоминали, что придумывать новое название было ничуть не легче, чем выделить сам элемент. Конец спорам положила супруга Ч. Кориэлла – Мэри Кориэлл. Она посоветовала назвать его прометием. Согласно древнегреческой мифологии, Прометей похитил огонь у богов и подарил его людям, за что Зевс жестоко наказал титана. «Это название не только символизирует драматический путь получения нового элемента в заметных количествах в результате овладения людьми энергией ядерного деления, но и предостерегает людей от грозящей опасности наказания стервятником войны», – писали Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориэлл.

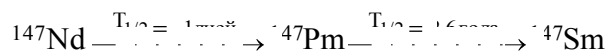
В 1968 г. американские ученые, среди которых оказался автор открытия природного технеция П. Курода, сумели зафиксировать природное существование изотопа прометия с массовым числом 147 в образце урановой руды – смоляной обманки. Тем самым была закончена история открытия элемента № 61 (Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д., 1980).

Прометий – металл с плотностью $7,26 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 1080^\circ\text{C}$. По химическим свойствам прометий – типичный лантаноид. В соединениях проявляет степень окисления +3. Светло-коричневая гидроксидная соль $\text{Pm}(\text{OH})_3$ при прокаливании дает окисел Pm_2O_3 . Растворимые в воде соли прометия – желтый хлорид PmCl_3 и розовый нитрат $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$, нерастворимые соли – фторид PmF_3 , оксалат $\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Прометий, состоящий главным образом из изотопа ^{147}Pm , получают из осколков деления ^{235}U , образующихся при работе ядерных реакторов. В крупных реакторах за год работы накапливается несколько сот граммов прометия. Отделяют прометий от других лантаноидов, присутствующих в осколках деления, хроматографическими методами. Прометий применяют для приготовления светосоставов длительного действия. При помощи β -излучения ^{147}Pm можно измерять толщину различных материалов, поэтому прометий используют в радиоизотопных толщинометрах. На основе ^{147}Pm можно создать миниатюрные атомные батарейки со сроком действия в несколько лет. В этих батарейках энергия β -излучения ^{147}Pm преобразуется в электрическую (Бердонос С.С., 1975).

В природных урансодержащих рудах изотоп ^{147}Pm образуется за счет деления ядер ^{238}U и ^{235}U в количестве $4 \cdot 10^{-15}$ г/кг.

В связи с интенсификацией использования энергии атомного ядра в мирных целях для характеристики радиологической обстановки, которая может возникнуть в случае аварии на атомных электростанциях или в цикле переработки отработанного ядерного топлива, требуется всестороннее изучение поведения искусственных радионуклидов в системе почва–растение. Один из осколков деления – ^{147}Pm , который является членом следующей цепочки β -превращений:



По количеству в смеси продуктов деления ^{147}Pm попадает в первую десятку. Вклад его в суммарную β -активность возрастает со временем, достигая 33,02 % через 5 лет после расщепления ядерного топлива (Гречушина М.П., 1964).

Результаты исследований О.А. Алипбекова и Б.И. Жукова (1988) показывают, что с уменьшением размеров почвенных частиц количество поглощенного радионуклида увеличивается. В этом же порядке снижается количество десорбированного ^{147}Pm (табл. 142).

Таблица 142. Сорбция и десорбция ^{147}Pm гранулометрическими фракциями почв

Почва	Размеры механических фракций, мм	Сорбция				Десорбция, %	
		нативные частицы		частицы без органики		нативные частицы	частицы без органики
		%	K_d	%	K_d		
Серозем обыкновенный	>0,1	85,8	61,0	85,1	57,0	5,6	9,1
	0,1–0,01	90,8	100,0	87,9	72,6	4,6	6,1
	0,01–0,005	95,6	222,7	92,3	116,4	4,0	5,1
	0,005–0,001	96,2	258,0	95,2	204,3	3,2	4,3
	<0,001	96,6	287,4	94,7	210,4	2,6	2,8
Дерново-подзолистая	<0,001	96,2	280,1	95,0	193,7	2,0	3,0
Чернозем обыкновенный	<0,001	98,2	609,0	97,6	210,4	1,7	2,4

Примечание: K_d – коэффициент распределения

Как свидетельствуют данные, представленные в приведенной таблице, на полноту поглощения и прочность закрепления ^{147}Pm оказывало влияние органическое вещество почв. Так, значения коэффициента распределения в частицах, лишенных органического вещества, в большинстве случаев были несколько меньшими, чем в нативных фракциях. Удаление органического вещества из почвы привело к заметному уменьшению прочности закрепления ^{147}Pm в частицах размером $>0,1\text{мм}$ (в 1,6 раза). В более мелких фракциях также наблюдалась тенденция к снижению прочности фиксации ^{147}Pm . В силу большей емкости мелкие фракции, особенно илстые, способны прочно связывать поступивший в почву ^{147}Pm . Об этом свидетельствуют и небольшие количества десорбированных форм ^{147}Pm из илистых фракций разных почв.

По данным О.А. Алипбекова (1991) в опыте, в котором изучали содержание ^{147}Pm в различных почвенных вытяжках, обнаружена тенденция к снижению количества обменных форм радионуклида с уменьшением емкости поглощения и содержания обменного кальция. Количество водорастворимых форм ^{147}Pm оказалось примерно на порядок ниже, а кислоторастворимых – на порядок выше, чем обменных форм (табл. 143).

Таблица 143. Содержание ^{147}Pm в разных почвенных вытяжках, % от внесенного

Почва	Вытяжка из почв		
	водная	солевая	кислотная
Дерново-подзолистая	0,6	4,5	56,6
Серозем обыкновенный	0,5	4,2	62,0
Каштановая горная	0,6	3,3	58,8
Чернозем горный	0,6	3,0	69,9
Чернозем обыкновенный	0,5	2,5	59,6

Таким образом, ^{147}Pm характеризуется слабой подвижностью в системе почва–раствор. В то же время для этого радионуклида характерно изменение количества подвижных форм в зависимости от свойств почв.

Поступление ^{147}Pm в растения находится в тесной зависимости от гранулометрического состава почв (Алипбеков О.А., 1991). Наиболее низкое содержание радионуклида в растениях имеет место на почвах с высоким содержанием илистой фракции.

В специальном опыте О.А. Алипбекова и Б.И. Жукова (1988), где изучали влияние концентрации гуминовой кислоты, а также отдельных почвообразующих вторичных минералов на размеры перехода ^{147}Pm в растения, выяснилось, что на поступление этого радионуклида в проростки пшеницы более существенное действие оказывает органическое вещество почвы (табл. 144).

Уже при концентрации гуминовой кислоты 0,5 % от массы песка накопление ^{147}Pm по сравнению с контрольным вариантом уменьшалось в 1,7 раза, а при содержании гуминовой кислоты в песке до 2 % – почти в 4 раза. Последующее увеличение концентрации гуминовой кислоты в песке

заметного влияния на поступление радионуклида в растения не оказало. Известно, что редкоземельные элементы с органической частью почвы формируют прочные комплексные соединения, что, вероятно, в конечном итоге отражается на их доступности растениям (Белова Е.И., 1978). При добавлении в субстрат вторичных минералов накопление ^{147}Pm проростками пшеницы снижалось всего в 1,2-1,5 раза. В варианте с каолининовой глиной по сравнению с бентонитовой глиной и вермикулитом наблюдалось небольшое увеличение размеров перехода ^{147}Pm в растения, что, видимо, связано со структурными особенностями этих минералов (Юдинцева Е.В., Гулякин И.В., 1968; Юдинцева Е.В., Гулякин И.В., Фоломкина З.М., 1968).

Таблица 144. Влияние гуминовой кислоты, вермикулита, бентонитовой и каолининовой глин на поступление ^{147}Pm в проростки пшеницы

Варианты	Содержание в песке, %	Содержание ^{147}Pm , Бк/г сухого вещества	Коэффициент накопления, $\text{n} \cdot 10^{-1}$
Контроль (песок)	–	359,6	1,9
Гуминовая кислота	0,5	207,9	1,1
	1,0	139,5	0,7
	2,0	88,8	0,5
	3,0	81,0	0,4
	5,0	232,5	1,3
Бентонитовая глина	5,0	236,4	1,3
Вермикулит	5,0	296,5	1,6
Каолининовая глина	5,0		

Одним из определяющих факторов поведения ^{147}Pm в почве и его поступления в растения является рН почвенного раствора (табл. 145).

Таблица 145. Влияние рН почвенного раствора на поступление ^{147}Pm в проростки пшеницы

рН раствора	Содержание ^{147}Pm в проростках, Бк/г сухого вещества	Коэффициент накопления, $\text{n} \cdot 10^{-1}$
3,0	376,7	10,2
4,0	323,4	8,7
5,0	250,1	7,2
6,0	240,5	6,5
7,0	82,1	2,2
8,0	28,9	0,8
9,0	27,4	0,7

При значениях рН почвенного раствора 3,0-6,0 ^{147}Pm интенсивнее поступал в растения, а коэффициент накопления изменялся незначительно – в 1,6 раза. Резкое уменьшение поступления радионуклида происходило при переходе от слабокислой среды (рН 6,0) к слабощелочной (рН 8,0).

Коэффициент накопления ^{147}Pm при этом снизился в 8,3 раза. При рН 8-9 содержание ^{147}Pm в растениях оставалось практически на одном уровне. Видимо, причиной относительно больших размеров накопления ^{147}Pm проростками пшеницы при низких значениях рН является нахождение в почвенном растворе его в ионной форме (Старик И.Е., Гинзбург Ф.Л., 1958). Слабое поступление прометия из щелочной среды можно объяснить переходом микроколичеств радионуклида в агрегатированные трудно доступные для растений формы.

Как показали более поздние исследования О.А. Алипбекова (1991), накопление ^{147}Pm растениями в значительной мере определяется подвижностью радионуклида в почве. Об этом свидетельствуют результаты трехлетних опытов с яровой пшеницей (табл. 146).

Таблица 146. Коэффициенты накопления ^{147}Pm в урожае пшеницы в зависимости от типов почв

Почва	Коэффициент накопления, $\text{н} \cdot 10^{-1}$					
	зерно			солома		
	год исследования					
	1	2	3	1	2	3
Дерново-подзолистая	–	12,2	11,9	–	204,9	195,1
Серозем обыкновенный	3,0	3,1	2,1	43,3	36,4	23,4
Каштановая горная	1,9	2,4	1,6	36,0	28,9	18,2
Чернозем горный	0,9	1,2	0,9	11,9	13,0	15,2
Чернозем обыкновенный	–	–	–	4,5	4,1	6,0

Накопление ^{147}Pm в растениях, выращиваемых на разных почвах, снижалось в следующей последовательности: дерново-подзолистая, серозем обыкновенный, каштановая горная, черноземы. В обратном порядке эти же почвы располагались по содержанию в них обменного кальция, гумуса и по величине емкости поглощения, в прямом – обменных форм ^{147}Pm и количеству десорбированного радионуклида.

О.А. Алипбеков (1991) изучал поступление ^{147}Pm в растения различных сельскохозяйственных культур (табл. 147). Наименьшее количество радионуклида поступало в злаковые культуры – ячмень и пшеницу. В зерне гороха ^{147}Pm накапливалось в 2,1 раза больше, чем в зерне пшеницы. Следующей культурой в порядке увеличения коэффициента накопления ^{147}Pm хозяйственно ценной частью урожая является картофель, у которого этот показатель был выше, чем в зерне гороха, в 1,8 раза. При близком содержании ^{147}Pm в ботве поступление его на единицу сухой массы в корнеплоды сахарной свеклы по сравнению с клубнями картофеля увеличивалась в 3,7 раза. В соломе и ботве изученных культур на единицу сухой массы накапливалось значительно больше ^{147}Pm , чем в зерне, клубне- и корнеплодах. У зерновых культур самое высокое содержание радионуклида наблюдалось в листьях, затем в стеблях и наименьшее – в зерне, что в принципе совпадает с точкой зрения о регуляции элементно-химического состава растительного организма в онто-

генезе. Обнаружено, что значительная часть поступившего в клубни и корнеплоды ^{147}Pm находится в их кожуре. Так, удельное содержание радионуклида в кожуре и мякоти сахарной свеклы было примерно одинаковым (соответственно 10,5 и 12,9 Бк/г), а в кожуре картофеля – в 4,7 раза выше, чем в мякоти (соответственно 8,5 и 1,8 Бк/г). Указанное распределение ^{147}Pm в корне- и клубнеплодах дает основание предполагать существование внекорневого, обусловленного главным образом диффузионными процессами поступления радионуклида в кожуру этих плодов.

Таблица 147. Накопление ^{147}Pm в урожае сельскохозяйственных культур

Культура	Коэффициент накопления, $\text{н} \cdot 10^{-1}$					
	зерно, корнеплоды, клубни			солома, ботва		
	год исследования					
	1	2	3	1	2	3
Ячмень	1,8	2,0	1,7	43	32	22
Пшеница	3,0	3,1	2,2	43	37	23
Горох	5,4	6,5	5,4	229	319	280
Картофеот	11,1	11,9	7,5	264	329	251
Сахарная свекла	59,9	39,0	36,0	226	251	159
Редис	40,2	–	39,7	181	159	169

Поступление ^{147}Pm в урожай пшеницы под влиянием минеральных удобрений возрастает. Механизм увеличения накопления ^{147}Pm в урожае растений под влиянием минеральных удобрений объяснить однозначно трудно. По мнению О.А. Алипбекова (1991), нельзя исключать, например, десорбирующее действие на ^{147}Pm катионов, которые вносятся вместе с удобрениями и часть «запаса подвижных ионов» переводят в почвенный раствор, усиливая отток радионуклида из почвы в растения. Кроме того, вполне допустим и синергизм между элементами минерального питания и ^{147}Pm . Как отмечает автор, использование в качестве удобрения вместо минеральных солей полуперепревшего навоза сильно снизило поступление ^{147}Pm в зерно пшеницы (в 7,5 раза) и слабее – в солому (в 1,8 раза). По всей видимости, ^{147}Pm с внесенными в почву органическими веществами вступает в труднодоступные для растения комплексные соединения (Водозова М.А., Погодин Р.И., Антропова З.Г., 1979).

Известкование кислой дерново-подзолистой почвы привело к заметному уменьшению накопления ^{147}Pm растениями пшеницы. Достоверное снижение (в 1,3 раза) содержания ^{147}Pm на единицу массы в опытах О.А. Алипбекова (1991) наблюдалось уже при внесении $1/2$ нормы извести по гидролитической кислотности, что, вероятно, связано с образованием малоподвижных в системе почва–растение форм радионуклида в средах, близких к нейтральной.

Прометий обнаружен не только в растениях, но и в тканях животных и человека. ^{147}Pm в значительных количествах депонируется в печени (47,9 %) и скелете (20 %). В более поздние сроки тип распределения его приближается к скелетному (в скелете до 37 %). По данным И.Я. Василенко

(1990), коэффициент резорбции из желудочно-кишечного тракта человека принят равным $3 \cdot 10^{-4}$. При пероральном введении ^{143}Pm добровольцам величина резорбции составляет 0,001 %. При внутривенном введении через несколько минут $\sim 50\%$ ^{143}Pm депонируется в печени. Большая часть радионуклида, остающегося в кровяном русле в последующие 5 ч, накапливается в костной ткани. Только 10 % введенного ^{143}Pm экскретируется в течение 20 сут., биологический период его полувыведения более 1000 сут. Интрахеальное введение крысам остроэффективных доз ^{147}Pm $(14,8-7,4) \cdot 10^5$ Бк/г вызывает гибель животных в сроки от 2 до 8 сут. При подостром течении заболевания $(3,7 \cdot 10^5 - 18,5 \cdot 10^4$ Бк/г) средняя продолжительность жизни колеблется от 50 до 208 сут. При введении малых количеств ^{147}Pm $(9,25 \cdot 10^4)$ крысы погибают на 330 сут. Острая лучевая болезнь у крыс после интрахеального введения ^{147}Pm в количестве $(7,4-14,8) \cdot 10^5$ Бк/г характеризуется глубокими деструктивными и воспалительными изменениями паренхимы легких, лимфопенией, сосудистыми расстройствами, а также развитием анемии к концу жизни у животных. В подострой стадии поражения развивается диффузно-очаговый пневмосклероз, метаплазия эпителия бронхов. Хронически эффективные количества ^{147}Pm оказывают выраженное бластомогенное действие. Через 6-12 мес. после интрахеального введения ^{147}Pm крысам в количестве $(9,3-18,5) \cdot 10^4$ Бк/г в 60-75 % случаев развивается ороговевающий рак легких (Василенко И.Я., 1990).

При введении $(1,85-12,58) \cdot 10^4$ Бк/г ^{147}Pm у крыс развивается хроническое лучевое поражение. Преобладают хронические гепатиты, циррозы печени и лейкемии. Отмечаются доброкачественные и злокачественные опухоли мягких тканей и костей. Длительное пероральное введение крысам 9,9 Бк/сут. ^{147}Pm не оказывает влияния на среднюю продолжительность жизни крыс, а также на картину крови и частоту появлений опухолей. В отдаленные сроки после воздействия ^{147}Pm в количестве $0,37 \cdot 10^4$ Бк/г развиваются остеосаркомы и лейкозы. Тканевые дозы в костной и кроветворной тканях составляют 5,0-7,0 и 2,5 Гр. У животных часто отмечаются рахит, воспалительные процессы, что в значительной степени утяжеляет клинику поражения (Нифатов А.П., Булдаков Л.А., 1964).

4.6.15. Протактиний

Протактиний – один из немногих элементов с двойственным химическим характером: в одних случаях, в одном валентном состоянии, он подобен элементам V группы – ниобию и танталу, а в других – актиноидам...

Р.А. Дьячкова, 1977

Протактиний – радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 91 и атомной массой 231,03588; серебристый металл, относится к актиноидам. Известны изотопы протактиния с массовыми числами 224–237. В природе как члены естественных радиоактивных рядов встречаются ^{231}Pa и ^{234}Pa (спец. символ UZ), а также $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (UX_2). Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов ^{227}Pa , ^{228}Pa , ^{230}Pa , ^{231}Pa , ^{232}Pa , ^{233}Pa и ^{234}Pa , имею-

сих период полураспада 38,3 мин, 22 ч, 17,4 сут., $3,276 \cdot 10^4$ лет, 1,31 сут., 27 сут. и 6,7 ч (Журавлев В.Ф., 1990).

Электронная структура атома протактиния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^2 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$; атомный радиус 160,6, ионный: Pa^{3+} – 113, Pa^{4+} – 98, Pa^{5+} – 89 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,5, по Оллреду 1,14; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,8 (Эмсли Дж., 1993).

Первый изотоп протактиния, точнее его ядерный изомер – короткоживущий $^{234\text{m}}\text{Pa}$ был обнаружен в 1913 г. К. Фаянсом и О. Герингом в радиоактивном ряду урана–радия. В 1918 г. О. Ган совместно с Л. Майтнер и независимо от них Ф. Содди и Дж. Кранстон получили и долгоживущий изотоп ^{231}Pa , относящийся к радиоактивному ряду актиноурана. В этом ряду протактиний – предшественник актиния (изотоп ^{227}Ac образуется при α -распаде ^{231}Pa), что отражено в названии протактиний (от греч. *protos* – первый).

Протактиний – блестящий светло-серый металл с плотностью $15,4 \text{ г/см}^3$; существует в 2 модификациях: низкотемпературной тетрагональной, устойчивой до $t=1170^\circ\text{C}$, и высокотемпературной кубической объемноцентрированной с $t_{\text{пл}} 1560^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 4280^\circ\text{C}$ (ориентировочно). При температуре ниже 2 К становится сверхпроводником. Поверхность металла обычно покрыта пленкой окисла PaO . В соединениях протактиний проявляет степени окисления от +2 до +5 (наиболее типичны +5 и в меньшей мере +4). В степени окисления +5 атомы протактиния не содержат 5f-электронов и по своему поведению похожи не на актиноиды, а на ниобий и тантал. В зависимости от условий окисления могут быть получены окислы PaO_2 , Pa_6O_{14} , Pa_2O_5 , а также три фазы переменного состава. Окисел Pa_2O_5 можно сплавить с кислым сульфатом калия (проявляет основные свойства) и с окислами щелочных и щелочноземельных элементов (кислотные свойства Pa_2O_5). Известны галогениды и оксигалогениды протактиния, карбид PaC , гидрид PaH_3 и другие. В водных растворах ионы, содержащие Pa^{5+} или Pa^{4+} , склонны к гидролизу и полимеризации, их поведение часто невоспроизводимо, что очень затрудняет изучение элемента. Большой интерес в протактинию связан с возможным использованием тория для получения атомной энергии. При поглощении ядрами тория ^{232}Th нейтронов образуется изотоп ^{233}Th , который быстро распадается, давая β -радиоактивный ^{233}Pa (Бердонос С.С., 1975).

Протактиний – один из самых малораспространенных элементов, его кларк земной коры равен $1 \cdot 10^{-10} \%$. В морской воде концентрация ^{234}Pa составляет около $1 \cdot 10^{-19} \text{ г/л}$, в грунтах его значительно больше. Искусственный ^{233}Pa интенсивно аккумулируется растениями и животными: его коэффициент накопления, т. е. отношение концентрации протактиния в организме к его концентрации во внешней среде, составляет у планктонной водоросли *Coscinodiscus janischii* 1000000, у донной *Ulva rigida* – 2000, у крабов и мидий (жабры) – 3000.

По данным В.Ф. Журавлева (1990), коэффициент резорбции протактиния из желудочно-кишечного тракта человека $3 \cdot 10^{-4} \%$. Всасывание цитрата протактиния из желудочно-кишечного тракта при пероральном поступлении составляет $(0,6-3,0) \cdot 10^{-4} \%$. С увеличением содержания цитрата в растворе с 0,2 (рН=3) до 2 % всасывание его достигает $2 \cdot 10^{-3} \%$. Радиоактивные изотопы протактиния при поступлении в организм накаплива-

ются в скелете и печени. Согласно результатам исследований Р. W. Durbin (1962), при введении ^{230}Pa в скелете откладывается до 40 % введенного количества. В экспериментах на крысах Г. А. Заликин (1966) показал, что после внутривенного введения в форме цитратного комплекса меченый протактиний (^{233}Pa) медленно покидал кровяное русло: через 30 мин в крови содержалось около 30 % введенного изотопа, через 1 ч – 22, через 6 ч – 15 и через 1 сут. – около 5 %; через 8 сут. в крови содержалось 0,5 % и через 16 сут. – 0,27 % введенного количества. Основные количества ^{233}Pa обнаруживались в скелете – 38-65 %. Максимальный уровень содержания в скелете достигал на 16-32-е сутки, протактиний прочно фиксировался в костной ткани. При длительном пероральном поступлении ^{233}Pa в организм животных содержание радионуклида в органах в течение 40 сут. непрерывно возрастает. Затем оно устанавливается на постоянном уровне: 0,068 % в почках, 0,1 % в печени и 1,2 % в скелете (Журавлев В. Ф., 1990).

4.6.16. Резерфордий (курчатовий)

Открытие элемента № 104, пожалуй, самое выдающееся достижение советских исследователей, работающих в области ядерного синтеза. Он получил свое название в честь выдающегося советского физика И. В. Курчатова – организатора атомной промышленности в нашей стране.

Д. Н. Трифонов, В. Д. Трифонов, 1980

Резерфордий (курчатовий) – искусственно полученный радиоактивный элемент IV группы периодической системы Д. И. Менделеева с порядковым номером 104 и атомной массой 261. Известно девять изотопов резерфордия с массовыми числами 253–261. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов ^{257}Rf , ^{259}Rf , ^{260}Rf и ^{261}Rf , период полураспада у которых равен 65 с, 4,5 с, 0,08 с и 1,1 мин (Осипов В. А., 1990). Изотопы ^{260}Rf и ^{259}Rf впервые обнаружены советскими физиками в Дубне в 1964 и 1966 гг. по спонтанному делению ядер, а ^{261}Rf и ^{257}Rf впервые зарегистрированы в 1969 г. в Беркли (США) по α -излучению. Резерфордий синтезирован за счет реакции слияния ядер при бомбардировке изотопа $^{242}_{94}\text{Pu}$ ускоренными ионами $^{22}_{10}\text{Ne}$ на циклотроне в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне. Первоначальное название элемента 104 (курчатовий) было предложено академиком Г. Н. Флеровым в честь И. В. Курчатова. Американские исследователи предложили свое название для этого элемента – резерфордий, символ Rf (Флеров Г. Н., 1973).

Резерфордий является первым «трансактиноидным» элементом. Электронная конфигурация атомов резерфордия в газовой фазе $5f^{14}6d^27s^2$ аналогична конфигурации первого «транслантаноидного» элемента гафния (Hf) $4f^{14}5d^26s^2$. Это подтверждается аналогией химических свойств резерфордия и гафния. Так, безводный хлорид резерфордия по летучести близок к четыреххлористому гафнию ($t_{\text{возг}} 313^\circ\text{C}$) и намного более летуч, чем хлориды актиноидных элементов ($t_{\text{кип}}$ выше 1500°C). Воспользовавшись этим свойством, чехословацкий ученый И. Звара с коллегами в 1966 г. осуществили в Дубне

химическое отделение атомов резерфордия от актиноидных элементов. Таким образом было подтверждено, что резерфордий принадлежит к побочной группе IV группы периодической системы элементов. Американские исследователи пришли позже к такому же выводу на основании сравнения химического поведения резерфордия, гафния и актиноидных элементов в водных растворах. Все исследования выполнялись с несколькими десятками атомов резерфордия, т. к. выход реакции ядерного синтеза очень мал; работы осложнялись чрезвычайно коротким временем жизни изотопов.

4.6.17. Технеций

Технеций является первым химическим элементом, полученным искусственным путем... По химическим свойствам этот элемент ближе к рению, чем марганцу.

А.Е. Ферсман, 1959

Технеций – радиоактивный химический элемент VII группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 43 и атомной массой 98,9062; ковкий и пластичный металл. Технеций стабильных изотопов не имеет. Известны радиоактивные изотопы: ^{92m}Tc , ^{92}Tc , ^{93}Tc , ^{94}Tc , ^{95m}Tc , ^{95}Tc , ^{96m}Tc , ^{96}Tc , ^{97m}Tc , ^{97}Tc , ^{98}Tc , ^{99m}Tc , ^{99}Tc , ^{100m}Tc , ^{100}Tc , ^{101}Tc , ^{102}Tc , ^{105}Tc и ^{107}Tc с периодом полураспада соответственно 43,5 мин, 4,3 мин, 2,75 ч, 52,5 мин, 60 сут., 20 ч, 51,5 мин, 4,2 сут., 90 сут., $1 \cdot 10^4$ лет, 42 мин, 6,09 ч, $2,12 \cdot 10^5$ лет, 1,33 мин, 15,8 с, 16,5 мин, <1 мин, <1 с и <1,5 мин. Практическое значение имеют два изотопа: ^{99m}Tc и ^{99}Tc (Рипан Р., Четяну И., 1972).

Электронная структура атома технеция: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 4f^0 5s^2$; атомный радиус 135,8, ионный: Tc^{2+} – 95, Tc^{4+} – 72, Tc^{7+} – 56 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,9, по Оллреду 1,36; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 3,60, по Клементи 7,23, по Фрезе-Фишеру 10,28 (Эмсли Дж., 1993).

Элемент № 43 искали долго, в основном в рудах и минералах, преимущественно марганцевых. Д.И. Менделеев, оставляя в таблице пустую клетку для этого элемента, называл его экамарганцем. Впрочем, первые претенденты на эту клетку появились еще до открытия периодического закона. В 1846 г. из минерала ильменита был выделен якобы аналог марганца – ильмений. После того как ильмений «закрыли», появились новые кандидаты: дэвий, люций, ниппоний. Но и они оказались «лжеэлементами». Сорок третья клетка таблицы Д.И. Менделеева продолжала пустовать.

В 20-х гг. прошлого века проблемой экамарганца занялись супруги Ида и Вальтер Ноддак. Проследив закономерности изменения свойств элементов по группам и периодам, они пришли к мысли, что марганца и его экамарганца намного меньше, чем считали раньше, что разумнее искать этот элемент не в марганцевых рудах, а в сырой платине и в молибденовых рудах. Супруги Ноддак объявили об открытии нового элемента – мазурия. Однако, как выяснилось позже, за мазурий они приняли примеси, не имеющие ничего общего с элементом № 43. В 1934 г. немецким физиком Г. Маттаухом и советским химиком С.А. Щукаревым было сформулировано правило запрета. Смысл этого правила в том, что у стабильных изотопов с нечетными номе-

рами не может быть стабильных же изобаров. Изобарами называют атомы с одинаковыми массовыми числами, принадлежащие разным элементам. Как известно, элемент № 43 расположен между молибденом (атомная масса 95,92) и рутением (атомная масса 101,07). Следовательно, массовые числа изотопов этого элемента не должны выйти за пределы диапазона 96-102. Но все стабильные «вакансии» этого интервала заняты. У молибдена стабильны изотопы с массовыми числами 96, 97, 98 и 100, у рутения – 99, 101, 102; это значит, что у элемента № 43 не может быть ни одного нерадиоактивного изотопа. Отсюда следует, что элемент № 43 можно обнаружить только в двух случаях: если у него есть изотопы, период полураспада которых измеряется миллионами лет, или его долгоживущие изотопы образуются достаточно часто при распаде элементов № 90 и 92.

В 1937 г. Э. Серге и К. Перрье получили элемент № 43 искусственным путем при бомбардировке ядер молибдена дейтронами. Для нового элемента авторы предложили название «технеций» – от греческого слова, означающего «искусственный». Так в названии первого синтезированного элемента отразился способ открытия (Кузнецов В.И., 1977).

По химическим свойствам технеций близок к марганцу и особенно к рению, в соединениях проявляет степени окисления от -1 до $+7$. Наиболее устойчивы и хорошо изучены соединения технеция в степени окисления $+7$. При взаимодействии технеция или его соединений с кислородом образуются окислы Tc_2O_7 и TcO_2 , с хлором и фтором – галогениды TcX_6 , TcX_5 , TcX_4 , возможно образование оксигалогенидов, например TcO_3X (где X – галоген), с серой – сульфиды Tc_2S_7 и TcS_2 . Технеций образует также технециевую кислоту $HTcO_4$ и ее соли пертехнаты $MeTcO_4$ (где Me – металл), карбонильные, комплексные и металлоорганические соединения. В ряду напряжений технеций стоит правее водорода; он не реагирует с соляной кислотой любых концентраций, но легко растворяется в азотной и серной кислотах, царской водке, перекиси водорода, бромной воде (Кузина А.Ф., 1976).

В природе технеций находится в незначительных количествах – 10^{-10} г в 1 т урановой смолки (Василенко И.Я., 1990).

В естественных условиях технеций в организмах животных и человека не обнаруживается. После внутримышечного введения животным технеций в течение 24 ч почти полностью всасывался из места инъекции (97,3 %) и в течение первых же суток выводился из организма, главным образом с мочой (73 %) и калом (15 %). На 8-е сутки после введения лишь почки и кожа содержали измеримые количества этого элемента. Концентрация технеция в щитовидной железе на порядок выше, чем в крови, но ввиду малой массы общее содержание его в железе невелико – 0,25-0,5 %. Величина всасывания этого элемента из желудочно-кишечного тракта для всех соединений принимают равной 0,8 (Москалев Ю.И., 1985).

В организме заражение радиоактивными изотопами технеция диагностируется по γ -излучению от тела и радиометрическим исследованием биосубстратов: крови, мочи и кала. При работе с радиоактивными изотопами технеция необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением защитных средств в соответствии с классом работ (Василенко И.Я., 1990).

4.4.18. Фермий

Большинство известных сейчас изотопов фермия получено при бомбардировке урана, плутония, калифорния ионами кислорода, углерода и α -частицами... Пока наибольшее когда-либо полученное человеком «в один присест» количество фермия составляет 5 млрд. атомов, т. е. около двух миллионных долей миллионной доли грамма. Это атомы изотопа фермий-257, выделенные из 10 кг породы с места взрыва термоядерного устройства под кодовым названием «Хатч» на подземном полигоне в штате Невада в июле 1969 г. ... За три года, к июлю 1972 г., это количество уменьшилось более чем в 3 тыс. раз в результате радиоактивного распада. ...Определение радиоактивных свойств фермия-258 позволило сделать вывод о неперспективности термоядерных взрывов для синтеза новых элементов.

В.Л. Михеев, 1977

Фермий – полученный искусственным путем радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева семейства актиноидов с порядковым номером 100 и атомной массой 257. Стабильных изотопов не имеет. Известны изотопы фермия с массовыми числами от 243 до 258. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов ^{253}Fm , ^{254}Fm , ^{255}Fm и ^{257}Fm , имеющих период полураспада 3 сут., 3,24 ч, 20,1 ч и 100,5 сут.

Электронная структура атома фермия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{12} 6s^2 6p^6 7s^2$; ионный радиус: Fm^{2+} – 115, Fm^{3+} – 97, Fm^{4+} – 84 пм; электроотрицательность по Полингу 1,3; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,65 (Эмсли Дж., 1993).

Элемент № 100 обнаружен среди осколков деления при термоядерном взрыве, произведенном американцами 1 ноября 1952 г. на атолле Эниветок в Тихом океане Дж.Р. Чоппином, С.Дж. Томпсоном, А. Гиорсо и В.Дж. Харвеем. Впервые фермий идентифицирован 16 января 1953 г., когда на ионообменной колонке были выделены его первые 200 атомов. Назван в честь лауреата Нобелевской премии Энрико Ферми.

По химическим свойствам фермий сходен с другими актиноидами. Его основное валентное состояние $3+$, однако в сильно восстановительных условиях он может быть получен и в виде Fm^{2+} . Последний более устойчив, нежели Es^{2+} (энштейний), но менее устойчив, чем Md^{2+} (менделевий). Восстановительный потенциал $\text{Fm}^{3+}/\text{Fm}^{2+}$ относительно нормального водородного потенциала равен $-1,1 \pm 0,2$ В (Сиборг Г.Т., 1977).

4.6.19. Франций

Франций интересен по двум причинам: во-первых, это самый тяжелый и самый активный щелочной металл; во-вторых, франций можно считать самым неустойчивым из первых ста элементов периодической системы. У самого долгоживущего изотопа франция – ^{223}Fr – период полураспада составляет всего 22 минуты. Такое редкое сочетание в одном элементе высокой химической активности с низкой ядерной устойчивостью определило трудности в открытии и изучении этого элемента.

В.И. Кузин, 1977

Франций – химический элемент I группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 87 и атомной массой 223; сильно радиоактивный щелочной металл. Стабильных изотопов не имеет. Известно 17 радиоактивных изотопов франция с массовыми числами 204–223. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов: ^{219}Fr , ^{220}Fr , ^{221}Fr , ^{222}Fr и ^{223}Fr , имеющих период полураспада соответственно 21 мс, 27,4 с, 4,8 мин, 14,4 мин и 21,8 мин (Журавлев В.Ф., 1990).

Электронная структура атома франция: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^2$; атомный радиус 270, ионный Fr^+ – 180 пм; электроотрицательность по Полингу 0,7, по Оллреду 0,86; эффективный заряд ядра по Слейтеру 2,20 (Эмсли Дж., 1993).

Существование и главные свойства самого тяжелого аналога щелочных металлов были предсказаны Д.И. Менделеевым. В 1871 г. в статье «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов», опубликованной в журнале Русского физико-химического общества, он писал: «Затем в десятом ряду можно ждать еще основных элементов, принадлежащих к I, II и III группам. Первый из них должен образовывать окисел R_2O , второй – RO , а третий – R_2O_3 ; первый будет сходен с цезием, второй – с барием, а все их окиси должны обладать, конечно, характером самых энергичных оснований».

«Ученых, занимавшихся поисками 87-го элемента, – пишет В.И. Кузин, – условно можно разделить на две большие группы. Первая предполагала существование в природе стабильных или долгоживущих изотопов этого элемента и потому вела поиски его в минералах и концентратах щелочных металлов, в воде морей и океанов, в золе сена и грибов, в патоке и пепле сигар. Вторая группа ученых, ориентируясь на радиоактивность элемента № 87, искала его среди продуктов распада соседних с ним элементов».

При поисках экацезия в воде морей и океанов особый интерес представляла вода Мертвого моря, омывающего земли Палестины. В результате экспедиций было установлено, что в воде этого моря в значительных количествах содержатся ионы щелочных металлов, галогенов и других элементов. Английский ученый И. Фриенд писал: «Уже несколько лет назад мне пришлось в голову, что если экацезий способен к постоянному существованию, то его можно будет найти в Мертвом море». Несмотря на старания ему не удалось обнаружить экацезий. И усилия химика лишь разделили судьбу преже-

них безуспешных попыток. В 1926 г. английские химики Дж. Дрюс и Ф. Лоринг сообщили, что наблюдали линии экацезия на рентгенограммах сульфата марганца, и предложили для вновь открытого элемента название «алкалий». В 1929 г. американский физик Ф. Аллисон с помощью своего в основе ошибочного метода магнитооптического анализа обнаружил следы 87-го элемента в редких минералах щелочных металлов – поллуците и лепидолите и назвал его виргинием. В 1931 г. американские ученые Дж. Пэпиш и Э. Вайнер вроде бы даже выделили экацезий из минерала самарскита, а в 1937 г. румынский химик Г. Хулубей обнаружил его в минерале поллуците и назвал его молдавием. Но все эти открытия не удалось подтвердить, ибо открыватели алкалия, виргиния и молдавия ни в малой степени не учитывали важнейшего свойства экацезия – его радиоактивности.

Однако неудачи преследовали и вторую группу ученых, занимавшихся поисками 87-го элемента среди продуктов распада радиоактивных семейств. Первое сообщение об открытии 87-го элемента как продукта радиоактивного распада появилось в 1913 г. и принадлежало английскому химику Дж. Крэнстону. Работая с препаратом ^{228}Ac , он обнаружил наличие у этого изотопа слабого α -излучения. В результате α -распада ^{228}Ac превращается в изотоп 87-го элемента – $^{224}87$. К сожалению, сообщение Дж. Крэнстона осталось незамеченным.

Прошел всего один год, и три радиохимика из Вены – С. Мейер, Г. Гесс и Ф. Панет – наблюдали явление разветвленного распада изотопа ^{227}Ac , принадлежащего к ряду ^{235}U ($4n+3$). Они обнаружили α -частицы с длиной пробега в воздухе 3,5 см. «Эти частицы образуются при α -распаде β -активного ^{227}Ac , – писали они, – ...продуктом распада должен быть изотоп элемента 87». Однако их выводы серьезно не были восприняты учеными. К тому же начавшаяся первая мировая война прервала их исследования. Только в 1939 г. французской исследовательнице М. Перей удалось доказать, что ядра ^{227}Ac в 12 случаях из 1000 испускают α -частицы и при этом переходят в ядра элемента № 87 с массовым числом 223, который и выделила М. Перей. В соответствии с номенклатурой, используемой для естественных радиоэлементов, исследовательница выбрала для него название «актиний-К». Позднее в 1946 г. М. Перей назвала открытый ею элемент францием в честь своей родины, а в 1949 г. Международный союз теоретической и прикладной химии утвердил это название и символ Fr (Кузин В.И., 1977).

Франций – самый активный металл среди элементов I группы. Имеет температуру плавления 8°C , температуру кипения 620°C , плотность $2,48\text{г/см}^3$, потенциал ионизации $\text{Fr}^0 \rightarrow \text{Fr}^+ 3,98\text{эВ}$. Во всех соединениях этот элемент проявляет степень окисления +1. В растворах франций ведет себя как типичный щелочной металл, по свойствам он больше всего напоминает цезий. Почти все соли этого элемента хорошо растворимы в воде; при кристаллизации франций изоморфно осаждается с перхлоратом, гексахлорплатинатом и другими солями цезия (Бердонос С.С., 1978).

Франций в природе встречается в незначительных количествах. Один атом ^{223}Fr приходится на $1,3 \cdot 10^{15}$ атомов родоначальника радиоактивного ряда – актиноурана ^{235}U . В поверхностном слое Земли толщиной 1,6 км содержится всего 24,5 г франция (Журавлев В.Ф., 1990).

4.6.20. Эйнштейний

Чем полезен эйнштейний? Если бы кто-то... попросил показать, как выглядит эйнштейний, то просьба эта осталась бы неудовлетворенной. Одна десятая микрограмма – столько весит самая большая из полученных пока в мире «партий» этого металла. Главное препятствие для получения весомых количеств эйнштейния – малое время жизни его изотопов. Несмотря на это, эйнштейний уже получил практическое применение – в качестве мишеней для синтеза еще более далеких трансурановых элементов. Из эйнштейния-253 впервые получен элемент № 101, названный в честь Дмитрия Ивановича Менделеева. Но, главное, ради чего изучают свойства эйнштейния и других трансурановых элементов (кроме плутония), – это систематизация знаний о сверхтяжелых ядрах, выяснение закономерностей, на основе которых можно будет синтезировать сверхтяжелые элементы гипотетической пока области относительной стабильности.

В.Л. Михеев, 1977

Эйнштейний – искусственно полученный радиоактивный химический элемент периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 99 и атомной массой 254; серебристый металл семейства актиноидов. Стабильных изотопов не имеет. Известны изотопы эйнштейния с массовыми числами от 243 до 256. Ядерно-физические свойства наиболее полно изучены у изотопов ^{252}Es , ^{253}Es , ^{254}Es и ^{255}Es , имеющих период полураспада соответственно 1,29 г., 20,47 сут., 275 сут. и 39,8 сут.

Электронная структура атома эйнштейния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{11} 6s^2 6p^6 7s^2$; ионный радиус: Es^{2+} – 116, Es^{3+} – 98, Es^{4+} – 85 пм; электроотрицательность по Полингу 1,3; эффективный заряд ядра по Слейтеру 1,65 (Эмсли Дж., 1993).

Из трансурановых элементов эйнштейний был открыт седьмым. Обнаружен Дж.Р. Чоппином, С.Дж. Томпсоном, А. Гиорсо и В.Дж. Харвеем в 1952 г. среди осколков деления при термоядерном взрыве в Тихом океане. Ядра урана, захватившие по 15 нейтронов, семь раз испустили по электрону и превратились в ядра эйнштейния-253. Не следует, однако, думать, что этот элемент нельзя получить другими путями, не отравляя атмосферу радиоактивными осадками.

Эйнштейний «делают» и в ядерных реакторах. При облучении урана-238 нейтронами происходит последовательный захват нейтронов. В реакторах этот процесс идет значительно медленнее, чем при взрыве, и занимает не доли секунды, а годы. Но зато полученная «продукция» не разбрасывается по площади в тысячи квадратных километров, как было при взрыве термоядерного «Майка». В реакторах удается накапливать элемент № 99 в намного больших количествах – миллиарды атомов.

Но самым перспективным способом синтеза этого элемента (как, впрочем, и других актиноидов с порядковым номером больше 99) сейчас считается

метод тяжелых ионов – более быстрый, более эффективный. «Сырьем» служат достаточно стабильные уран и плутоний, а «снарядами» для бомбардировки – ускоренные ионы азота, кислорода, углерода и других сравнительно легких элементов – их-то и называют тяжелыми ионами. При синтезе этим методом порядковый номер элемента увеличивается сразу на несколько единиц по сравнению с элементом, из которого сделана мишень. Характерно, что 8 из 12-ти известных сейчас изотопов элемента № 99 впервые получены с помощью тяжелых ионов, α -частиц и дейтронов, а не нейтронов. Назван в честь Альберта Эйнштейна (Михеев В.Л., 1977).

Изучение эйнштейния может производиться с использованием макроколичеств изотопов ^{253}Es , ^{254}Es и ^{255}Es , получение которых путем облучения образцов более легких элементов весьма ограничено, поскольку требует множества последовательных реакций захвата нейтронов и, соответственно, длительного времени пребывания образцов в ядерных реакторах с большой плотностью нейтронного потока. В большинстве исследований пользовались наиболее доступным короткоживущим изотопом ^{253}Es , однако использование ^{254}Es будет возрастать по мере того, как он будет становиться все более доступным. Во всяком случае, изучение этого элемента сопряжено с большими трудностями, вызываемыми его высокой удельной радиоактивностью и малыми количествами получаемых изотопов. Эйнштейний в виде металла, характеризующегося относительно высокой летучестью, может быть получен путем восстановления EsF_3 литием; кристаллы имеют гранецентрированную кубическую структуру; температура плавления $860\pm 30^\circ\text{C}$. В обычном водном растворе эйнштейний существует в наиболее устойчивой форме в виде Es^{3+} (дает зеленую окраску), но в сильно восстановительных условиях может быть получен и в виде Es^{2+} . Восстановительный потенциал $\text{Es}^{3+}/\text{Es}^{2+}$ равен $-1,24\pm 0,2$ В относительно нормального водородного потенциала. Синтезированы и изучены многие твердые соединения эйнштейния, такие как Es_2O_3 , EsCl_3 , EsOCl , EsBr_2 , EsBr_3 , EsI_2 и EsI_3 (Сиборг Г.Т., 1978).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Очевидное – это то, чего никогда не видишь, пока кто-нибудь не сформулирует это достаточно просто.

Калил Гибран «Песок и цена»

В конце пути наших поисков мы придем туда, откуда мы начали, и впервые узнаем это место.

Томас Элиот «Четыре квартета»

В заключительной части своей книги «Как были открыты химические элементы» Д.Н. Трифонов и В.Д. Трифонов (1980) писали: «Вот и близится к концу повествование, героями которого стали сто семь химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева. Различными были их судьбы, много сил и труда пришлось затратить ученым разных стран, чтобы обнаружить их в природе или получить искусственно. Теперь, когда в нашем распоряжении все факты, данные..., можно сделать некоторые выводы». Эти строки отнюдь не являются эпилогом. Скорее всего, они пролог к действию, при котором появляются все новые и новые действующие лица – читатели этой книги.

Мы проследили всю эволюцию химических элементов. При этом особое внимание было уделено описанию их химических свойств, а также, что немаловажно, – истории открытия химических элементов. Свой экскурс начали с древнегреческих философов, которые, по сути, стояли у истоков формирования самых первых представлений о строении материи. Попытались проанализировать существующие на сегодняшний день гипотезы происхождения тех или иных химических элементов. В книге, наряду с многочисленными существующими классификациями химических элементов, приводится и принципиально новая классификация, предлагаемая автором.

Большое место в монографии занимает раздел по биогеохимии химических элементов. Здесь приводятся сведения по круговороту химических элементов, их содержанию в природных объектах и значению их в жизни растений. Значительное место отведено питанию растений. Нашли освещение такие вопросы, как фотосинтез, дыхание и минеральное питание, а также проблемы, связанные с регулированием этих важнейших физиолого-биохимических процессов, в которых задействованы те или иные химические элементы.

Мы отдаем себе отчет, что никакая книга, независимо от ее объема, не может полностью охватить всех проблем биогеохимии элементов (поистине, «нельзя объять необъятное»). Это положение усугубляется необыкновенно бурным развитием химии в XX в. Даже сегодня нельзя твердо утверждать, что все химические элементы уже открыты.

На вопрос читателя газеты «Труд» Владимира Кривина из г. Новгорода «Сколько же элементов в таблице Д.И. Менделеева? Говорят, что время от времени появляются новые...» член-корреспондент РАН главный научный сотрудник Института теоретической и экспериментальной физики Минатома РФ Ю. Абов ответил: «Элементы теперь не открывают, а создают, поскольку все существующие на Земле, уже открыты. Российские ученые недавно получили сразу три новых элемента таблицы Д.И. Менделеева — 114-й, 116-й и 118-й. Последний элемент, который удалось получить советским физикам в 1969 г., был 105-м элементом в таблице и получил название «дубний». Новым же элементам названия пока не присвоены — т. к. дело это, по мнению ученых, хлопотное и занимает подчас несколько лет» («Труд», 2003, 10 июля). С интенсивным развитием науки также связано накопление новых фактов о роли химических элементов в жизни живых организмов и трансформации их соединений в почве. Поэтому автор ставил перед собой целью лишь обобщить имеющиеся к настоящему времени данные по рассматриваемым в монографии вопросам. Насколько это удалось, — судить читателю.

Здесь уместно привести мысль из древнерусской летописи XI в.: «Аще где в книге сей грубостию моею пропись или небрежением писано, молю вас: не зазрите моему окаянству, не кляните, но поправьте, — писал бо не ангел Божий, но человек грешен и зело исполнен неведения». Мы понимаем и то, что в этой книге нет ответов на все вопросы и не одинаково освещены все химические элементы. Можно было бы еще поискать в лабиринтах книжных хранилищ, поднять все новые и новые пласты информации, относящейся к данной проблеме. Все это так. Но нельзя не прислушаться и к мудрому совету китайского мыслителя XIII в. Тай-Туна: «Если бы я ждал совершенства, то никогда не закончил бы книгу».

ЛИТЕРАТУРА*

1. Алексахин Р.М. Проблемы радиологии: эволюция идей. Итоги. М.: РАСХН, 2006. – 880 с.
2. Алексеев В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. – 627 с.
3. Бабьева Т.П., Зенова Г.М. Биология почв. М.: МГУ, 1989. – 336 с.
4. Барабанов В.Ф. Геохимия. Л.: Недра, 1985. – 423 с.
5. Буркин И.А. Физиологическая роль и сельскохозяйственное значение молибдена. М.: Наука, 1968. – 295 с.
6. Вернадский В.И. Очерки геохимии. М.: Наука, 1983. – 422 с.
7. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 238 с.
8. Власюк П.А. Биологические элементы в жизнедеятельности растений. Киев: Наукова думка, 1969. – 516 с.
9. Гамзиков Г.П., Кострик Г.И., Емельянова В.Н. Баланс и превращение азота удобрений. Новосибирск: Наука, 1985. – 161 с.
10. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. – 272 с.
11. Жизневская Г.Я. Медь, молибден и железо в азотном обмене бобовых растений. – М.: Наука, 1972. – 335 с.
12. Зонн С.В. Железо в почвах. М.: Наука, 1982. – 207 с.
13. Ильин В.Б. Биохимия и агрохимия микроэлементов (Mn, Cu, Mo, B) в южной части Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1973. – 390 с.
14. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. – 439 с.
15. Кедров-Зихман О.К. Известкование почв и применение микроэлементов. М.: Сельхозиздат, 1957. – 431 с.
16. Кирюшин В.И. Агрономическое почвоведение. М.: КолосС, 2010. – 687 с.
17. Кибаленко А.П. Бор в жизни и продуктивности растений. Киев: Наукова думка, 1973. – 222 с.
18. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. – 300 с.
19. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. – 262 с.
20. Кудеяров В.Н. Цикл азота в почве и эффективность удобрений. М.: Наука, 1989. – 216 с.
21. Лукашев К.И., Петухова Н.Н. Химические элементы в почвах. Минск: Наука и техника, 1970. – 229 с.
22. Минеев В.Г. Агрохимия и биосфера. М.: Колос, 1984. – 347 с.
23. Минеев В.Г. Агрохимия. М.: МГУ, 1990. – 486 с.
24. Муравин Э.А. Агрохимия. М.: Колос, 2003. – 384 с.
25. Назарюк В.М. Баланс и трансформация азота в агроэкосистемах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 257 с.
26. Никитишин В.И. Плодородие почвы и устойчивость функционирования агроэкосистемы. М.: Наука, 2002. – 258 с.
27. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. – 288 с.
28. Петербургский А.В. Микроэлементы и урожай. М.: Знание, 1965 – 32 с.
29. Потатугева Ю.А. Микроэлементы и урожай. М.: Знание, 1982.
30. Прянишников Д.Н. Избранные сочинения. В 3-х т. М.: Колос, 1965. Т. 1. – 767 с., Т. 2. – 708 с., Т. 3. – 640 с.
31. Тейлер Р.Дж. Происхождение химических элементов. М.: Мир, 1975. – 232 с.
32. Шевякова Н.И. Метаболизм серы в растениях. М.: Наука, 1979. – 167 с.
33. Шеуджен А.Х. Биогеохимия. Майкоп: ГУРИПП, 2003. – 1027 с.
34. Шеуджен А.Х. Агрохимия и физиология питания риса. Майкоп: ГУРИПП "Адыгея", 2005. – 1012 с.
35. Шеуджен А.Х., Бондарева Т.Н., Аношенков В.В., Тхагапсу А.Ю. Литий в питании и продуктивности риса. Майкоп: ОАО "Полиграф-Юг", 2008. – 136 с.
36. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений. Л.: Наука, 1974. – 324 с.
37. Ягодин Б.А. Кобальт в жизни растений. М.: Наука, 1970. – 343 с.

* Список приводится в сокращении

Хронология открытия химических элементов

(Барабанов В.Ф., 1985)

Порядковый номер	Символ	Название		Происхождение названия	Время открытия	Кто открыл
		русское	международное			
6	C	Углерод	Carboneum	От carbo – уголь (лат.)	За 500 тыс. лет до н. э.	Человек эпохи палеолита. Как элемент признан А. Лавуазье в 1789 г.
82	Pb	Свинец	Plumbum	Не известно	За 7 тыс. лет до н. э.	Человек эпохи неолита
79	Au	Золото	Aurum	«Желтое» (лат.)	За 5 тыс. лет до н. э.	То же
29	Cu	Медь	Cuprum	От лат. названия о. Кипр	За 10 тыс. лет до н. э.	«
26	Fe	Железо	Ferrum	«Быть твердым» (греко-лат.)	Не позже V тысячел. до н. э.	«
47	Ag	Серебро	Argentum	«Быть светлым» (греч.)	За 4 тыс. лет до н. э.	«
50	Sn	Олово	Stannum	«Прочное» (лат.). Во времена Г. Агриколы считалось разновидностью свинца	За 3 тыс. лет до н. э.	Человек эпохи бронзы
16	S	Сера	Sulfur	Светло-желтый (санскр.)	За 2 тыс. лет до н. э. Упоминается в Библии	Как элемент открыта А. Лавуазье в 1789 г.
80	Hg	Ртуть	Mydragirum	«Жидкое серебро» (лат.)	За 1,5 тыс., лет до н. э.	Человек эпохи бронзы. Как металл выделена Г. Агриколой в 1556 г.
51	Sb	Сурьма	Stibium	От siirne – грим, мазь (тур.)	За 3 тыс. лет до н. э.	Как металл выделена Г. Агриколой в 1556 г. Впервые описана Василием Валентином в 1604 г. А. Лавуазье включил в список элементов в 1789 г.
30	Zn	Цинк	Zincum	Не известно	В сплаве с медью (латунь) был известен еще Аристотелю	Метод промышленного получения разработал А.С. Маргграф в 1746 г.
33	As	Мышьяк	Arsenicum	От arson – сильный мужественный (греч.)	Ок. 1250. В соединениях известен с неолита	Альберт Великий (Магнус)
83	Bi	Висмут	Bismuthum	«Белая материя» (лат.)	Как разновидность олова, свинца или сурьмы известен с XV в.	Как металл выделен Г. Агриколой в 1530 г. Как элемент признан А. Лавуазье в 1789 г.
15	P	Фосфор	Phosphorus	«Несущий свет» (греч.)	1669. Возможно, что алхимикам был известен с XII в.	Г. Брандт. Как элемент признан А. Лавуазье в 1789 г.

Порядковый номер	Символ	Название		Происхождение названия	Время открытия	Кто открыл
		русское	международное			
27	Co	Кобальт	Cobaltum	От Kobold – домовый гном (нем.)	1735. Известен в Древнем Египте как синяя краска эмалей	Г. Брандт
78	Pt	Платина	Platinum	От plata – серебро (исп.). Долгое время принималась за белое золото	Привезена в Лондон в 1744 г. Была известна в Древнем мире	Как самостоятельный металл признана в середине XVIII в. А. Кронстедт
28	Ni	Никель	Niccolum	От минерала купферникель, из которого был выделен. Nickel – горный дух (нем.)	1751	
8	O	Кислород	Oxygenium	От oxugene – образующий кислоты (греч.)	1769–1770	К. Шееле
25	Mn	Марганец	Manganum	От Manganerz – марганцевая руда (нем.)	1774	К. Шееле, Ю. Гаи
42	Mo	Молибден	Molybdaenum	От molybdos – свинец (греч.), от которого до XVIII в. не отличали молибденит	1778	К. Шееле
74	W	Вольфрам	Wolfranium	От Wolf – волк, Rahm – пена (нем.)	1781	К. Шееле
52	Te	Теллур	Tellurium	От tell uris – Земля (лат.)	1782	Ф. Мюллер
22	Ti	Титан	Titanium	От греч. мифол. титанов – детей Урана и Геи	1791 1795	У. Грстор – открыл М.Г. Клапрот – назвал
39	Y	Иттрий	Ittrium	От шведского местечка Иттербю	1794	Ю. Гадолин
7	N	Азот	Nitrogenium	От nitrum – селитра (лат.) и gennaο – рождаю (греч.)	1787	Л. Лавуазье
1	H	Водород	Hydrogenium	От hydro – вода и gennaο – рождаю (греч.)	1787	То же
24	Cr	Хром	Chromium	От chroma – цвет, краска (греч.)	1797	Л.Н. Воклен
4	Be	Бериллий	Beryllium	От минерала берилла — beryl los (греч.)	1798 1828	Л. Воклеп – в виде BeO, Ф. Велер и Д. Бюсси – в виде металла
41	Nb	Ниобий	Niobium	По имени дочери Тантала Ниобы (греч., мифол.)	1801	Ч. Хатчет
73	Ta	Тантал	Tantalum	По имени Тантала – сына Зевса (греч.)	1802	А.Г. Экеберг
46	Pd	Палладий	Palladium	По названию малой планеты Паллада, открытой в 1802 г.	1803	У.Х. Волластон
58	Ce	Церий	Cerium	По названию малой планеты Церера, открытой в 1801 г.	1803	Й.Я. Берцелиус и В. Гизенгер, независимо от них
45	Rh	Родий	Rhodium	От rhodon – роза (греч.)	1803	М. Клаппорт У.Х. Волластон

Порядковый номер	Символ	Название		Происхождение названия	Время открытия	Кто открыл
		русское	международное			
77	Ir	Иридий	Iridium	От iridos – радуга (греч.)	1804	С. Теннант
76	Os	Осмий	Osmium	От osirie – запах (греч.)	1804	То же
19	K	Калий	Kalium	От аль-кали – поташ (араб.)	1807	Г. Дэви
11	Na	Натрий	Natrium	От natron – сода (греч.)	1807	То же
56	Ba	Барий	Baryum	От barus – тяжелый (греч.)	1774	К. Шееле – в виде BaO,
38	Sr	Стронций	Strontium	От местечка Строншиан (Шотландия)	1808	Г. Дэви – в виде амальгамы
12	Mg	Магний	Magnesium	От магнезии, известной с III в. н. э.	1808	Г. Дэви
5	B	Бор	Borum	От borax – бура (лат.)	1808	Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар
20	Ca	Кальций	Calcium	От calx – известь лат.)	1808	Г. Дэви
17	Cl	Хлор	Chlorum	От chloros – желто-зеленый (греч.)	1774	К. Шееле – получил,
53	I	Иод	Iodum	От iodes – фиолетовый (греч.)	1810	Г. Дэви – назвал
3	Li	Литий	Lithium	От lithos – камень (греч.)	1811	Б. Куртуа
48	Cd	Кадмий	Cadmium	От Kadmeia – цинковая руда (греч.)	1817	А. Арфведсон
34	Se	Селен	Selenium	От selene – Луна (греч.)	1817	Ф. Штрмейер
40	Zr	Цирконий	Zirconium	От selene – Луна (греч.)	1817	И.Я. Берцелиус
14	Si	Кремний	Silicium	По минералу циркону, из которого получен	1824	То же
13	Al	Алюминий	Aluminium	От silex – кремь (лат.)	1825	«
35	Br	Бром	Bromum	От a lumen – квасцы (лат.)	1825	Ж.К. Эрстед
90	Th	Торий	Thorium	От bromus – зловоние (греч.)	1826	А.Ж. Балар
23	V	Ванадий	Vanadium	По имени скандинавского бога грома – Тора	1828	И.Я. Берцелиус
57	La	Лантан	Lanthanum	В честь древнескандинавской богини красоты Ванадис	1830	Н.Г. Сафстрен
65	Tb	Тербий	Terbium	От lanthano – скрываюсь (греч.)	1839–1841	К.Г. Мосандер
68	Er	Эрбий	Erbium	От шведского местечка Йттербю	1843	То же
44	Ru	Рутений	Ruthenium	То же	1843	«
55	Cs	Цезий	Caesium	От Ruthenia – Россия (лат.)	1844	К.К. Клаус
37	Rb	Рубидий	Rubidium	От caesius – небесно-голубой (лат.)	1860	Р. Бунзен, Г.Р. Кирхгоф
81	Tl	Таллий	Thallium	От rubidus – красный (лат.) – цвет линий спектра	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф
49	In	Индий	Indium	От thallos – зеленая ветка (греч.) – по цвету линий спектра	1861	У. Крукс
2	He	Гелий	Helium	От индиго – цвет линий спектра	1863	Ф. Райх, Т. Рихтер
				От helios – Солнце (греч.)	1868	Ж. Жансен, Дж.Н. Локьер

Порядковый номер	Символ	Название		Происхождение названия	Время открытия	Кто открыл
		русское	международное			
31	Ga	Галлий	Gallium	В честь Франции – Gallia (лат.)	1875	П.Э. Лекок де Буабодран
70	Yb	Иттербий	Ytterbium	От шведского местечка Иттербю	1878	Ж. Мариньяк
69	Tm	Тулий	Thulium	От Thullium – древнегреческое название стран Крайнего Севера	1878	П.Т. Клеве
67	Ho	Гольмий	Holmium	От Holmia – Стокгольм (лат.)	1879	То же
21	Sc	Скандий	Scandium	От scandia – Скандинавия (лат.)	1879	Л.Ф. Нильсон
62	Sm	Самарий	Samarium	От названия минерала самарскита, из которого был получен	1879	П.Э. Лекок де Буабодран
59	Pr	Празеодим	Praseodymium	От prasios – светло-зеленый (греч.)	1885	К. Ауэр фон Вельсбах
60	Nd	Неодим	Neodymium	От neos – новый (греч.)	1885	То же
64	Gd	Гадолиний	Gadolinium	По имени Ю. Гадолина, открывшего в 1794 г. «иттриевую землю»	1886	П.Э. Лекок де Буабодран
66	Dy	Диспрозий	Dysprosium	От dysprositos – труднодоступный (греч.)	1886	То же
32	Ge	Германий	Germanium	В честь Германии	1886	К. Винклер
9	F	Фтор	Fluorine	От fluo – теку (лат.)	1886	А. Муассан
18	Ar	Аргон	Argon	От argos – бездеятельный (греч.)	1894	Дж. Релей, У. Рамзай
36	Kr	Криптон	Kryptonum	От kryptos – скрытый (греч.)	1898	У. Рамзай, М. Траверс
10	Ne	Неон	Neonum	От neos – новый (греч.)	1898	То же
54	Xe	Ксенон	Xenonum	От xenos – чужой (греч.) как примесь к Kr	1898	«
84	Po	Полоний	Polonium	В честь Польши (лат. Polonia)	1898	П. Кюри, М. Склодовская-Кюри
88	Ra	Радий	Radium	От radius – луч (лат.)	1898	То же
89	Ac	Актиний	Actinium	От actis – луч (греч.)	1899	А. Дебьерн
86	Rn	Радон	Radonum	От слова радий	1899	Р.Б. Оуэнс, Э. Резерфорд, У. Рамзай, Ф. Содди
63	Eu	Европий	Europium	В честь Европы (лат.)	1901	Э. Демарсе
71	Lu	Лютеций	Lutetium	От Lutetia – Париж (лат.)	1907	Ж. Урбэн
91	Pa	Протактиний	Protactinium	От protos – первый (греч.), (предшественник актиния)	1913	К. Фаянс, О. Геринг, как продукт распада U
72	Hf	Гафний	Hafnium	От Копенгаген – Hafnia (лат.)	1922	Д. Хевеши, Д. Костер
75	Re	Рений	Rhenium	По р. Рейн (лат. Rhenus)	1925	И. и В. Ноддаки
87	Fr	Франций	Francium	В честь Франции	1939	М. Перей
93	Np	Нептуний	Neptunium	По названию планеты Нептун	1940	Э. Макмиллан, Ф. Эйблсон
85	At	Астат	Astatium	От astatos – неустойчивый (греч.)	1940	Д. Корсон, К. Мак-Кензи, Э. Сегре
94	Pu	Плутоний	Plutonium	По названию планеты Плутон	1940	Г. Сиборг, Э. Макмиллан, Дж. Кеннеди, А. Валь при бомбардировке U дейтонами

Порядковый номер	Символ	Название		Происхождение названия	Время открытия	Кто открыл
		русское	международное			
95	Am	Америций	Americium	В честь Америки	1944	Синтезирован Г. Сиборгом, Р. Джеймсом, Л. Морганом, А. Гиорсо
96	Cm	Кюрий	Curium	В честь П. Кюри и М. Склодовской-Кюри	1944	Г. Сиборг, Р. Джеймс, А. Гиорсо
61	Pm	Прометий	Prometium	По имени Прометея (мифол.)	1945	Дж. Маринский, Л. Гленденин, Ч. Кориэлл выделили из продуктов деления U
97	Bk	Берклий	Berkelium	По месту – г. Беркли (штат Калифорния, США)	1949	Синтезирован С. Томпсоном, А. Гиорсо и Г. Сиборгом
98	Cf	Калифорний	Californium	По месту открытия (штат Калифорния, США)	1950	С. Томпсон, А. Гиорсо, К. Стрит, Г. Сиборг
99	Es	Эйнштейний	Einsteinium	В честь А. Эйнштейна	1952	А. Гиорсо и др.
100	Fm	Фермий	Fermium	В честь Э. Ферми	1953	А. Гиорсо
101	Md	Менделевий	Mendelevium	В честь Д.И. Менделеева	1955	А. Гиорсо, Б. Харви, Г. Чоппин, С. Томпсон, Г. Сиборг
102	No	Нобелий	Nobelium	В честь А. Нобеля	1963–1967	Г.Н. Флёрв и др.
103	Lr	Лоуренсин	Lawrencium	В честь Э. Лоуренса – американского физика	1965	Советские физики в Дубне
104	Ku	Курчатовий	Kurchatovium	В честь И.В. Курчатова	1964	Г.Н. Флёрв и др.

Биофильность, талассофильность, технофильность*

Ценную геохимическую информацию несут коэффициенты, выражающие отношение содержания элементов в данной геохимической системе к среднему составу литосферы. А.И. Перельман (1972) предлагает три показателя: биофильность, талассофильность и технофильность.

Биофильность (Б). Определяется как отношение кларка элемента в живом веществе к его кларку в литосфере:

$$B_x = \frac{L_x}{n_x},$$

где L_x – среднее содержание элемента в живом веществе (кларки живого вещества), %; n_x – кларк литосферы, %.

Наибольшей биофильностью обладают воздушные мигранты (углерод, азот, водород, кислород), затем подвижные анионогенные элементы, поступление которых в гидросферу связано с вулканизмом (а не с выветриванием пород) – бор, сера, хлор. По расчетам А.И. Перельмана (1989) биофильность углерода составляет 780, азота – 160, водорода – 70, кислорода – 1,5, хлора – 1,1. У остальных элементов биофильность меньше 1. Наименее биофильны малоподвижные элементы с высокими кларками – железо, алюминий, титан.

Биофильность элемента определяется его кларком в литосфере и содержанием в живом веществе. На рисунке 1 по горизонтальной оси расположены кларки земной коры, а по вертикальной – кларки живого вещества (и те и другие в логарифмическом масштабе). Линия под углом 45° характеризует равную биофильность.

В геохимии определенным интерес представляет также состав минеральной части живого вещества, т. е. «золы». Организмы способны избирательно поглощать из окружающей среды и накапливать в золе большинство элементов таблицы Д.И. Менделеева. Эту способность А.И. Перельман (1989) оценивает коэффициентом биологического поглощения (A_x), показывающим, во сколько раз содержание элемента в золе больше, чем в литосфере в целом или в конкретной горной породе, почве. Такие расчеты впервые были выполнены Б.Б. Польшиным (1956). Анализ величин A_x позволил ему построить ряды биологического поглощения для большинства макроэлементов. Результаты аналогичных расчетов, выполненных А.И. Перельманом (1989), приведены в таблице 1.

При определении коэффициентов биологического поглощения макро- и микроэлементов учитывался средний химический состав золы живых организмов и кларки твердой земной коры. Как показали его расчеты, элементы с $A_x > 1$ «накапливаются» живым веществом. Причем фосфор, сера, хлор, бром, иод накапливаются энергично, а кальций, натрий, калий, магний, стронций, цинк, бор, селен – сильно. Остальные химические элементы, у

* Излагается по работам А.И. Перельмана (1972, 1989).

которых коэффициент биологического поглощения меньше 1, лишь «захватываются», причем одни – средне, другие – слабо и очень слабо. Как указывает А.И. Перельман (1989), в зависимости от почвенно-климатических условий величина A_x у отдельных видов сильно варьирует.

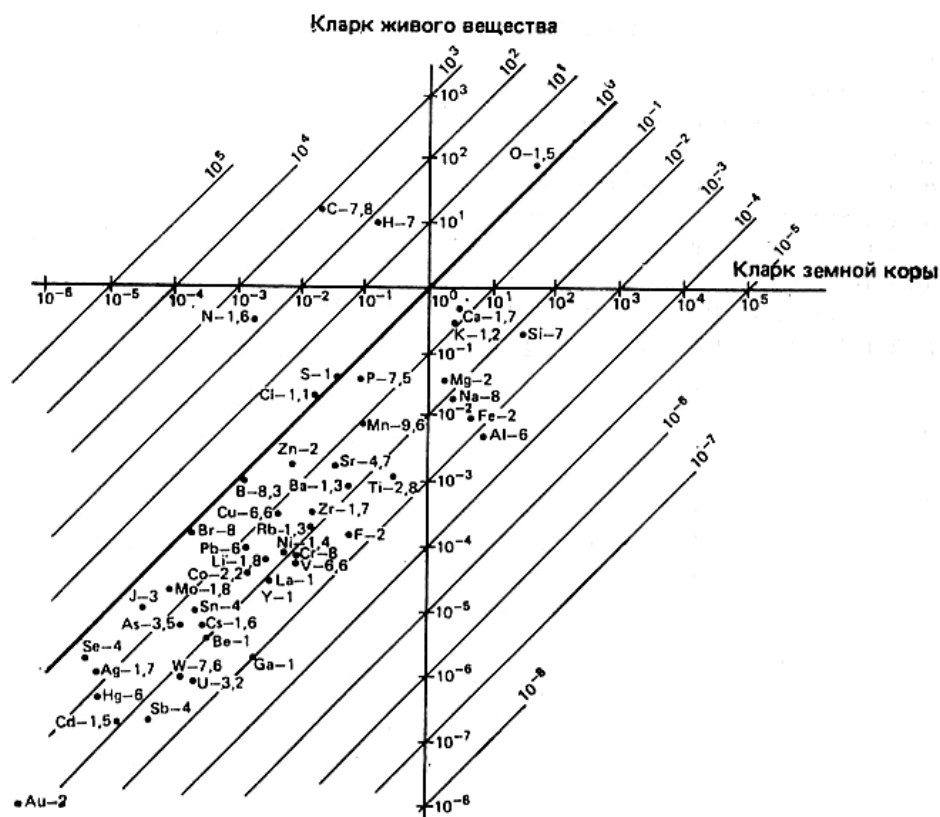


Рис. 1. Биофильность элементов

Таблица 1. Ряды биологического поглощения химических элементов

		Коэффициенты биологического поглощения				
		100 · n	10 · n	n	0, n	0,0n–0,00n
Элементы биологического накопления	энергичного	P, S, Cl, Br, I				
	сильного		Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Se			
Элементы биологического захвата	среднего			Mn, F, Ba, Ni, Cu, Ga, Co, Pb, Sn, As, Mo, Hg, Ag, Ra		
	слабого и очень слабого				Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Cs, Ta, U, W, Sb, Cd	

Талассофильность (Т) – это отношение содержания элемента в морской воде к кларку литосферы:

$$T_x = \frac{n_x}{n_x}$$

где m_x – содержание элемента x в морской воде.

По талассофильности элементы различаются в десятки миллионов раз от самого талассофильного хлора (111) до наименее талассофильного железа (10^{-6}). Химические элементы с высокой талассофильностью надолго задерживаются в океане, с малой – быстро его покидают. Зная общее количество элемента в океане и его ежегодный принос реками, Т. Барт (цит. по: А.И. Перельману, 1989), впервые сделал расчеты, показывающие «время пребывания элемента в океане». Как выяснилось, элементы, образующие ионы легкорастворимых солей (Na^+ , Cl^- , Br^-), накопились в океане, их «время пребывания» исчисляется сотнями и десятками миллионов лет. Так для накопления ионов хлора в водах Мирового океана потребовалось $3,05 \cdot 10^8$ лет, а натрия – $1,93 \cdot 10^8$ лет. Время пребывания многих металлов значительно меньше. Причем они не накапливаются в морской воде. Так, по расчетам А.И. Перельмана (1989) время пребывания титана в водах Мирового океана составляет всего лишь $7,8 \cdot 10^3$ лет, а железа еще меньше – $5,8 \cdot 10^2$ лет.

Факторы талассофильности весьма разнообразны. Нередко химически близкие элементы различаются по талассофильности (калий и натрий, фтор и хлор, бром и иод, мышьяк и фосфор). Так, например, высокая биофильность понижает талассофильность калия, фосфора, иода. Для бария и фтора имеет значение способность осаждаться на физико-химических барьерах. Для многих элементов сказывается влияние кларков и других причин (рис. 2).

Расчеты А.И. Перельмана (1989) показывают, что большая часть катионов поступила в океан с речным стоком: они – продукты выветривания горных пород материков. Однако как свидетельствует автор, выветривание не обеспечило большое количество ионов хлора и других аниогенных химических элементов. Действительно, отношение Na/Cl в литосфере близко к 150, а в океане около 0,5. Если бы источником хлора были лишь только горные породы материков, то океан имел бы, как правило, не хлоридный, а гидроксильный состав, среди анионов, преобладал бы OH^- , вода была бы сильнощелочной, а жизнь в современных формах существования – невозможной. О различных источниках катионов и анионов говорит и сравнение талассофильности: для хлора – 111, для натрия – 0,42, т. е. для последнего она в 264 раза меньше. По мнению В.М. Гольдшмидта (1938), основным источником хлора, серы, мышьяка, брома, иода и других неметаллов были вулканы, периодически извергавшие в атмосферу и гидросферу (подводные вулканы) огромные количества газов – HCl , CO_2 , HF .

Технофильность (N). По подсчетам В.И. Вернадского (1915), в античную эпоху человечеством использовалось всего лишь 19 химических элементов, в XVIII в. их число достигло 28, в XIX – 50, а в начале XX в. – 60. Согласно данным А.И. Перельмана (1989), в настоящее время человечеством используется все обнаруженные в земной коре 89 химических элементов. Началось использование плутония, нептуния, калифорния и других синтезированных

ных химических элементов. Как подчеркивает ученый, характерна общая тенденция этого процесса: в начале использовались преимущественно природные вещества – минералы и самородные элементы, затем начался синтез химических соединений, а также получение элементов в чистом виде. Наконец, в XX в. началось использование изотопов.

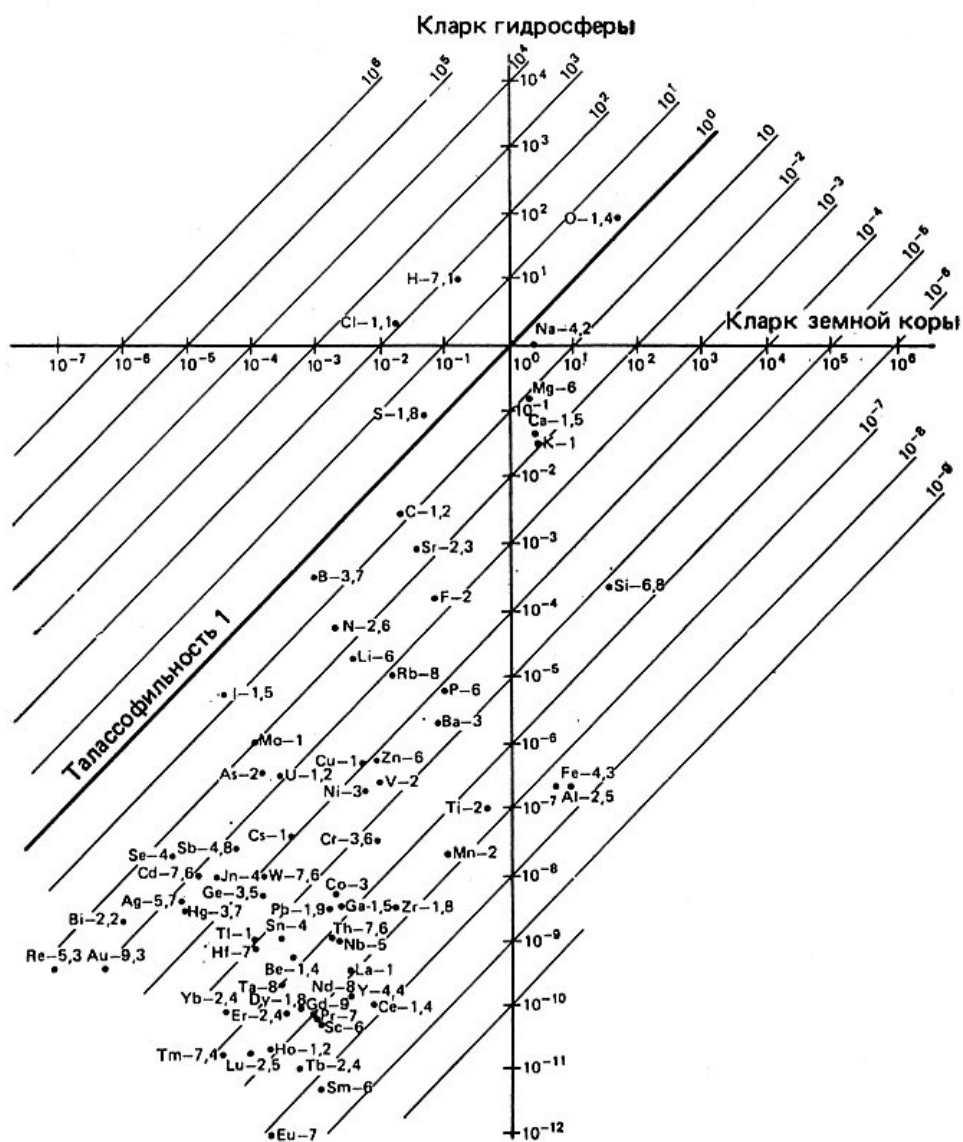


Рис. 2. Талассофильность элементов

Природные элементы используются в различной степени. Ежегодная мировая добыча углерода оценивается миллиардами тонн, железа – сотнями миллионов, меди – миллионами, ртути – тысячами, платины – десятками тонн. Как справедливо отмечает А.И. Перельман (1989), эти различия обусловлены различными причинами. Несомненно, имеют значение физико-химические свойства элементов и технология их получения. Так, алюминий и титан практически не использовались вплоть до XX в. из-за сложности и дорогостоящности их извлечения из минералов. Большую роль здесь играет и способность элемента к концентрации в земной коре, т. е. образованию месторождений. Так, ртуть образует месторождения с большими запасами, и этот редкий металл использовался еще в древности. У индия кларк выше, чем у ртути, но он рассеян и его практическое применение началось лишь в XX в. Есть еще один немаловажный фактор – распространенность химических элементов. Действительно, как бы золото ни было ценно для человечества, его добыча никогда не сравнится с добычей железа, т. к. кларк золота $4,3 \cdot 10^{-7} \%$, а железа – $4,65 \%$, т. е. в 10 миллионов раз больше. Кремний и германий – химические аналоги, но кремний – второй по распространенности элемент, а германий редок. Кларки этих элементов соответственно равны $29,5$ и $1,4 \cdot 10^{-4} \%$. Поэтому кремний служит основным строительным материалом, а германий добывается в ничтожно малом количестве. Если бы кларк германия равнялся 29, то и этот элемент, как и кремний, нашел бы широкое применение. Исключительная роль железа (XX столетие – «железный век») связано не только с его свойствами, но и с большой распространенностью.

Показатель, характеризующий использование химических элементов в человеческом обществе, А.И. Перельман (1972) назвал технофильностью. Он определяется отношением средней мировой добычи элемента к его кларку в литосфере (рис. 3). Технофильность элементов можно рассчитывать для отдельной страны, группы стран, всего мира. Она быстро изменяется во времени в связи с ростом производства, развитием техники, прогрессом науки.

Чем выше технофильность, тем сильнее элемент вовлечен в техногенную миграцию. Например, для углерода технофильность составляет $n \cdot 10^{11}$ (уголь, нефть), для натрия $1,3 \cdot 10^8$, для кобальта $5 \cdot 10^6$. Следовательно, по сравнению с кларком, углерод используется в значительно большей степени, чем кобальт и натрий.

По технофильности элементы различаются в сотни тысяч раз от $n \cdot 10^{11}$ до $n \cdot 10^5$. Величина технофильности зависит от многих причин. Так, например, высокая технофильность углерода, несомненно, связана с его ролью аккумулятора солнечной энергии (топливо), а золота – с его химической инертностью и ролью международной валюты.

Наименее технофильны иттрий, галлий, цезий и торий. Однако, их низкая технофильность считается временным явлением и А.И. Перельман (1989) предсказывает этим элементам большое будущее. Анализ технофильности позволяет прогнозировать и добычу элементов. Например, магний по технофильности сильно отстает от других щелочноземельных элементов – бария, кальция, его технофильность меньше чем у натрия, хлора, свинца, меди, цинка, олова, никеля, молибдена, ртути. Это свидетельствует о слабом, на сегодняшний день, использовании магния и в ближайшем будущем оно имеет резервы для увеличения.

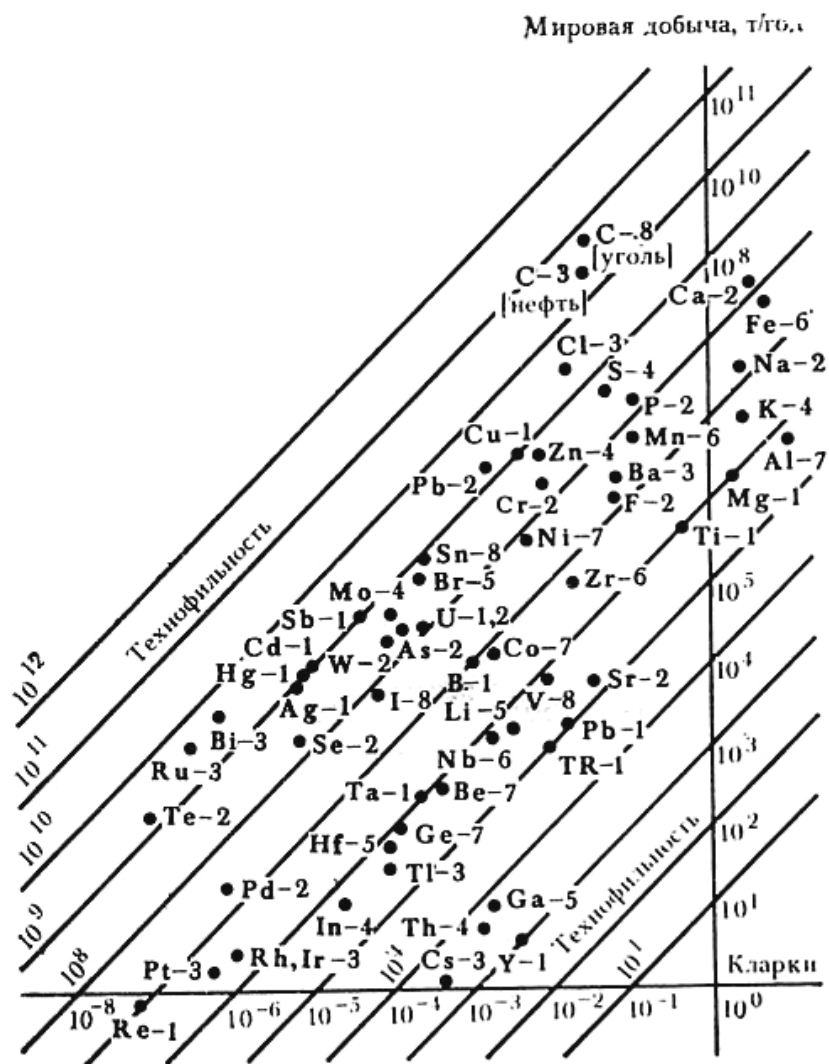


Рис. 3. Технофильность элементов

При техногенезе накапливаются наиболее технофильные элементы. Как указывает А.И. Перельман (1989), человечество «перекачивает» на земную поверхность из глубин элементы рудных месторождений. В результате, по сравнению с природным, культурный ландшафт обогащается свинцом, ртутью, медью, оловом, сурьмой и другими химическими элементами. Правда, при этом из недр ежегодно извлекается больше химических элементов, чем вовлекается в биологический круговорот: кадмия – более чем в 160 раз, сурьмы – 150, ртути – 110, свинца – 35, фтора – 15, урана – 6, олова – 5, меди – 4, молибдена – в 3 раза.

Асхад Хазретович Шеуджен

Агробιοгеохимия

Подписано к печати 16.12.2010 г. Формат 70x108/16
Бумага офсетная. Гарнитура таймс. Усл. печ. л. 52. Заказ _____. Тираж 1000.

Отпечатано в типографии КубГАУ
350044, г. Краснодар, ул. Калинина, 13