



АЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ
ВИНОГРАДОВ
1943

«... не подлежит сомнению, что геохимическое изучение основной среды жизни — почв — продвигает нас вперед по пути более глубокого познания эволюции флор и фаун далекого прошлого, если признавать, что биогеохимические провинции являлись этапами на пути их развития.»

A handwritten signature in black ink, appearing to read "А. И. Артюхин". The signature is stylized with a large, sweeping initial "А" and a long, horizontal stroke at the end.

А. П. ВИНОГРАДОВ

Полное собрание трудов

**ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ
И РАССЕЯННЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ
В ПОЧВАХ**

Ответственный редактор
академик Ю. А. Костицын

Москва, 2021

УДК 550,4
ББК 26.309
В 49

Виноградов А.П.

Полное собрание трудов в 18 т. / А. П. Виноградов; под ред. академика Ю. А. Костицына; Ин-т геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского.
ISBN 978–5–907366–20–6

Complete collection of works in 18 vol. / A. P. Vinogradov; Man. Ed. academician Yu. A. Kostitsyn; Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI RAS).
ISBN 978–5–907366–20–6

Т. 4. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах / науч. ред. Е.М. Коробова; [сост. Л. Д. Виноградова].— М.: РАН — 2021.—298 с.
ISBN 978–5–907366–41–1

V.4. Geochemistry of rare and trace elements in soils / Sci. Ed. by E. M. Korobova; [comp. by L. D. Vinogradova].— М.: RAS —2021.—298 P.
ISBN 978–5–907366–41–1

Четвертый том полного собрания трудов академика А. П. Виноградова охватывает работы, посвященные поведению отдельных химических элементов в почвах, особенностям и закономерностям формирования химического состава почвенного и растительного покрова, а также решению ряда практических вопросов сельского хозяйства с позиций биогеохимии. В книгу включены не только фундаментальные публикации А. П. Виноградова по данной тематике, но и его основной классический труд — монография «Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах», которая в 1950 г. была удостоена Сталинской премии, а в 1959 г. была переиздана на английском языке и стала настольной книгой для многих поколений отечественных и зарубежных ученых разного профиля.

Публикации сборника представляют не только исторический интерес, но и позволяют специалистам в области почвоведения, агрохимии, биологии и экологии оценить непреходящую значимость геохимического подхода к решению многих фундаментальных проблем формирования химического состава почвенного покрова и практического применения геохимических знаний.

The fourth volume of the complete collection of publications of Academician A. P. Vinogradov contains his works devoted to the behavior of chemical elements in soils, the peculiarities and regularities of the chemical composition of soil and vegetation as well as to the essential practical issues of agriculture from the standpoint of biogeochemistry. The book includes not only separate fundamental publications by A. P. Vinogradov, but also his main classic work — the monograph "Geochemistry of rare and trace elements in soils", which in 1950 was awarded the Stalin Prize, and in 1959 was republished in English. This monograph has become a reference book for many generations of domestic and foreign scientists of various profiles.

The publications are not only of historical interest, but also allow specialists in the field of soil science, agrochemistry, biology, and ecology to appreciate the enduring importance of the geochemical approach to many fundamental problems related to the formation of the soil cover and the practical application of geochemical knowledge.

УДК 550,4
ББК 28.080,3

ISBN 978–5–907366–20–6
ISBN 978–5–907366–41–1 (т. 4)

©Виноградова Л.Д., 2021

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ТОМУ*

Четвертый том полного собрания сочинений посвящен работам А. П. Виноградова в области геохимии почв. Том открывается докладом о биогенной миграции редких химических элементов, сделанным им в 1935 году в Оксфорде (Великобритания) и впервые опубликованном на французском языке в материалах Третьего Международного конгресса по почвоведению. В этом докладе Александр Павлович акцентировал внимание на еще мало исследованной в то время проблеме количественной оценки содержания и миграции микроэлементов, указав на необходимость и важность изучения роли каждого из них в биологическом круговороте и предсказав большую теоретическую и практическую значимость понимания особенностей их поведения в почве. При этом, основываясь на работах биогеохимической лаборатории (БИОГЕЛ), в которой по приглашению В. И. Вернадского он работал с 1926 г., А. П. Виноградов не только охарактеризовал строение и химический состав почвы, как результат воздействия биогеохимических процессов, обусловивших закономерную упорядоченность распределения химических элементов в сложной динамической системе почва-вода-растение-живые организмы, но и объяснил пространственную стратификацию химических элементов в почвах разных природных зон, одновременно продемонстрировав тесную взаимосвязь их химического состава с составом живого вещества, которое в ходе эволюции активно трансформирует порождающий его субстрат. А поскольку для всего научного творчества А. П. Виноградова всегда была характерна неразрывная связь полученных теоретических заключений с определенными классами задач, решаемых на основе этих заключений, в докладе уделено внимание и болезням растений, животных и человека, вызванным недостатком определенных микроэлементов.

В данный том вошли в том числе и фундаментальные труды А. П. Виноградова, написанные им в 30–40-х годах прошлого века, в которых приводится развернутая информация о содержании в почвах таких микроэлементов, как Cu, B, F, Mo, As, Cr, V, Li, Na, K, Rb и Cs. Исследования сопровождаются глубоким анализом поведения и роли этих элементов в биологическом круговороте. Важно, что полученные выводы о физиологической значимости названных химических элементов и необходимости применения микроудобрений, базируются на результатах анализа эволюции живого вещества, которую он, в свою очередь, прочно увязывает с процессом общей эволюции биосферы и, в частности, с формированием биогеохимических провинций как областей распространения специфических эндемических заболеваний («биогеохимических эндемий»).

Крупнейшим обобщением научных результатов, полученных в области биогеохимии и почвоведения, явилось издание в 1950 году капитальной монографии «Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах», за что в 1951 г. А. П. Виноградов был удостоен Сталинской премии I-й степени. Текст второго, дополненного издания этой монографии, которая вышла в 1957 г., составляет основную часть данного тома. В этой работе автор поэлементно проанализировал результаты изучения химического состава почв мира, включив в том числе и данные по основным зональным типам почв Восточно-Европейской равнины. В 1959 г. книга была переиздана на английском языке и, несмотря на наличие значительного числа новых и даже более полных сводок, не утратила актуальности и через 50 лет в силу важности рассмотренных в ней закономерностей распространения и превращения химических элементов в породах, почвах и связанных с ней живых организмах. В книге были впервые всесторонне

* См. общее предисловие к данному собранию трудов А. П. Виноградова в первом томе, с. 7–11.

рассмотрены проблемы исторической взаимосвязи не только элементного, но и изотопного состава почв и живых организмов, что сопровождалось подробным описанием теоретических подходов и методов анализа процессов рассеяния и концентрации отдельных химических элементов, в сочетании с оценкой их физиологической значимости. При этом делается ряд важных выводов о возможности практического применения используемых подходов при поиске полезных ископаемых, в сельском хозяйстве и медицине, благодаря чему эта монография до сих пор является основополагающей классикой для целого ряда научных направлений и широко цитируется, как отечественными, так и зарубежными учеными.

В последующие годы область научных интересов А. П. Виноградова значительно расширилась, но геохимические исследования почв всегда оставались в сфере его внимания. В 1962 г. он был избран почетным членом Всесоюзного общества почвоведов, а в 1974 г. открыл своей вступительной речью юбилейный X Международный конгресс по почвоведению. Многие годы Александр Павлович возглавлял Комитет по редким и рассеянным элементам Министерства геологии СССР, являлся председателем Советского национального комитета по проблемам окружающей среды, а будучи одновременно вице-президентом АН СССР и директором ГЕОХИ АН СССР, постоянно принимал самое активное участие в развитии исследований, связанных с проблемами биогеохимии и химической экологии.

По свидетельству одного из его учеников и последователей — академика В. С. Урусова — Александр Павлович часто говорил: «главное — правильно поставить вопрос, тогда его решение рано или поздно, тем или другим ученым, но будет найдено».

При прочтении данного тома внимательный читатель, безусловно, сможет почерпнуть много полезного, начиная с чисто эстетического удовольствия от знакомства с текстом, написанным исключительно четким научным слогом, и кончая осознанием таланта и значимости сделанных автором научных обобщений, которые и в XXI веке не только способны побудить заинтересованного исследователя к поиску ответов на интересующие его вопросы, но и еще долго будут способствовать возникновению новых идей и подходов к решению важнейших проблем современной геохимии, возможности которой существенно возросли в свете научно-технических достижений последнего времени.

В текст сознательно не вносились комментарии к некоторым немногочисленным устаревшим терминам. Доступность современных информационных систем предоставляет читателям возможность самим найти их значение и таким образом прикоснуться к истории современной геохимии, в развитие которой Александр Павлович Виноградов несомненно внес крупный неоценимый вклад.

Д-р геол.-минерал. наук Е. М. Коробова

ВСТУПИТЕЛЬНАЯ РЕЧЬ АКАДЕМИКА А.П. ВИНОГРАДОВА НА X МЕЖДУНАРОДНОМ КОНГРЕССЕ ПОЧВОВЕДОВ*

Дамы и господа, дорогие друзья!

Сегодня в этом зале собрались делегаты и гости десятого Международного конгресса почвоведов. Вместе с тем пятьдесят лет отделяет нас от того дня, когда 19 мая 1924 года в Риме было создано международное общество почвоведов, положившее начало международным конгрессам почвоведов. Вспоминая и многие другие замечательные даты из богатой истории почвоведения, я невольно обращаюсь, наконец, к тому времени когда русский ученый Докучаев сто лет тому назад в 1874 году выступил со своим первым научным докладом о почвах Севера России, где прозвучала идея самостоятельного значения почвенного покрова и горной породы идея, которая быстро приобрела популярность в науке. Действительно, в наше время обнаруживается, что поверхности всех планет земного типа нашей солнечной системы покрыты слоем мелкозернистой породы подобно хорошо нам теперь известным грунтом или реголитом Луны. И только Земля на своей поверхности несет продуктивный слой — почвенный покров, обладающий плодородием, и вместе с тем являющийся важным структурным элементом, неразрывным звеном биосферы в которой совершается грандиозный процесс биологического круговорота веществ и в голове которого находится фотосинтез.

За последние сто лет особенно трудами ученых почвоведов были проведены многочисленные исследования разнообразных почв мира и их географического распространения, были созданы мировые почвенные карты, изучен генезис, структура почв, изучен химический состав почв и его динамика, их биологические свойства и многое другое. Были открыты новые закономерности в этой сложной почвенной системе которые были положены в основу совершенствования методов культивирования почв, их мелиорации, новых способов удобрения и т.д., иными словами, прежде всего с благородной целью повышения плодородия почв. И я решаюсь в столь компетентном обществе повторить, что эта задача — увеличения продуктивности почв, поднятия их плодородия — остается по прежнему главной задачей. Во-первых, потому что в мире не ликвидированы еще очаги недоедания у людей, а иногда и голода. Во-вторых, население земного шара с каждым годом заметно увеличивается. Наконец появляются новые экологические факторы, которые уже невозможно не учитывать. Человек производит сегодня во всем мире разнообразные виды почвенных удобрений десятками миллионов тонн в год и это еще далеко недостаточно. За последние годы привлечено внимание к микро- удобрениям, внесению в почву соединений бора, цинка, марганца меди и других микроэлементов. Известно более 30 химических элементов, которые находятся в малых количествах в ряде почв и подпочвенных породах, при недостатке которых или их избытке в местной флоре и фауне, у человека наблюдаются болезни — биогеохимические эндемии. Далее в почвы попадают пестициды и другие физиологически активные вещества, употребляемые с целью борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

Наконец, в почвенный покров вносятся огромные количества сбросных вод и другие отходы индустриального производства, сельскохозяйственного происхождения, коммунального и т.п., в которых содержатся многие экологически вредные вещества. Метеорные воды вымывают из почвенного слоя значительные количества внесенных

* Вступительная речь на X Международном конгрессе почвоведов [Москва, 12–20 авг. 1974 г.]
// Почвоведение. 1974. № 10. С. 6–7.

в нее удобрений, а так- же пестициды и др. экологически вредные вещества и выносят их в реки, озера, в приконтинентальные моря, вызывая в них нарушения биологических равновесий или гибель местной флоры и фауны. Этот новый довлеющий над нами социально-экологический фактор имеет тенденцию к росту. Вот почему возник вопрос о создании длительно действующих, нерастворяющихся в почвах, доступных только растениям удобрений и др. активных веществ.

Далее, огромной проблемой остается в мире употребление пресной воды для искусственного орошения земель, которая в свою очередь в ряде стран ставит задачу организации опреснения морской воды; вместе с тем, человеком используется лишь несколько процентов ее из общего влагооборота.

Вызывает тревогу растущая тенденция в мире к потерям многих культурных земель из хозяйственного оборота человека, по самым разным причинам.

Я позволил себе упомянуть лишь несколько отдельных задач, которые по-прежнему остро стоят перед почвенной наукой. А со сколькими задачами Вам еще предстоит встретиться во время докладов и дискуссий на Вашем X Международном конгрессе. Я бы мог так подытожить свою мысль, что все, что касается сегодня биосферы — касается прежде всего почвенного покрова Земли. Поэтому не остается сомнения, что между ростом продуктивности почв и ростом народонаселения, индустриальной и общей сельскохозяйственной продукцией, урбанизацией, использованием других биологических ресурсов, наконец, интенсивностью сброса в почвенный слой экологически вредных веществ — существует сложное перемежающееся равновесие, требующее всестороннего внимания, но в наше время все проблемы в науках становятся комплексными.

Я приношу извинения в том, что позволил себе отнять у Вас несколько минут времени, перед тем как сказать Вам слова приветствия. Позвольте же мне от имени Академии Наук Союза, ученых почвоведов нашей страны и от всех, кто помогал нам подготовить конгресс — сердечно приветствовать Вас у нас в Москве, пожелать успешной работы конгрессу на пользу всех людей. Желаю Вам поближе познакомиться с работами наших уважаемых почвоведов и, наконец, разрешите мне объявить об открытии Вашего десятого Международного конгресса почвоведов.

Благодарю Вас за внимание.

MIGRATION BIOGÈNE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES RARES*

Résumé

1. À l'exception de l'hydrogène, de l'oxygène, du carbone, de l'azote, du sodium, du magnésium, de l'aluminium, du silicium, du chlore, du potassium, du calcium et du fer (en partie du phosphore, du titane, du manganèse et du soufre), tous les autres éléments chimiques se trouvent ordinairement dans les sols, les plantes, les animaux en quantité beaucoup moindre que 0,1% du poids. La somme de ces éléments qu'on trouve dans les sols, les plantes comme dans les animaux ne dépasse 0,5%.

Cependant le rôle physiologique de ces éléments chimiques existant dans les sols, les plantes et les animaux en petites quantités (resp. microéléments) comme par exemple — le bore, le zinc, le vanadium, le cuivre, le manganèse, l'iode, le radium et beaucoup d'autres, devient d'année en année plus connu et son importance s'affirme.

Le problème acquiert non seulement un intérêt théorique considérable, mais une grande valeur pratique.

2. Nos connaissances dans ce domaine sont déterminées 1) par les observations nombreuses sur l'action physiologique qu'exercent de faibles concentrations d'une série d'éléments chimiques sur différentes plantes et divers animaux (observations non encore généralisées théoriquement); 2) par des données (peu nombreuses et non systématisées encore) sur la teneur des microéléments dans quelques plantes et dans certains animaux; 3) par une ignorance presque complète de la distribution de ces éléments dans divers sols, sous-sols et solutions des sols.

D'après le mode d'expérimentation en usage jusqu'ici, l'étude de la fréquence des microéléments dans les sols, les plantes et les animaux s'est faite indépendamment dans chaque cas isolé. Le processus naturel, celui du déplacement des substances, la migration des atomes du système complexe et indivisible du sol — solutions du sol — plantes — animaux — en entier a échappé à la vision des investigateurs scientifiques.

3. Cependant la composition chimique élémentaire du sol, des plantes et des animaux — la distribution et la combinaison en eux d'éléments — les atomes-chimiques déterminés — malgré toute son originalité et son caractère particulier est soumis aux lois géochimiques — à l'histoire générale des atomes.

Les lois géochimiques qui régissent la distribution des éléments chimiques-atomes dans l'écorce terrestre — le sol — régissent aussi toute matière vivante.

La migration des atomes dans le système sol — solutions de sol — plantes — animaux étudiée à ce point de vue, — nous permet maintenant 1) introduire une large base théorique dans un phénomène compliqué et important; 2) permet aux géochimistes, aux pédologues et aux biologistes, s'intéressant à ce problème chacun à son point de vue spécial pour la première fois de trouver une langue commune.

4. Le tableau de la distribution quantitative des microéléments dans les sols commence à être connu.

Aujourd'hui souvent nous ne pouvons que faire des suppositions sur la teneur d'un tel ou tel microélément dans le sol, en nous basant sur la géochimie de la décomposition des roches et des couches sédimentaires en général. C'est pourquoi nous connaissons surtout théoriquement plus que pratiquement l'augmentation possible de la teneur de Ti, Fe, Mn, Co, Ni et d'autres éléments, qui résultent de la décomposition des roches basiques. Nous avons un phénomène inverse dans le cas de la genèse des sols provenant des roches

* Pedology in URSS. (Papers for the Third International congress of soil in Oxford, 1935. Soviet section. M., URSS. 1935. T. A. Vol. A. Teil. A. P. 64-67.

granitiques acides etc.

Les composants des sols argileux augmentent la teneur du vanadium, de l'arsenic et de beaucoup d'autres éléments; dans les sols provenant des sédiments marins littoraux — des limons marins, c'est la teneur du bore, brome, iode, arsenic etc. qui s'accroît.

Au contraire, les sols contenant beaucoup de sable et de calcaire en contiennent peu. Les sols latéritiques riches en Mn, Fe (Ti, V et autres) et d'autres sols, constituent des cas à part. Ceci crée une inégalité de répartition horizontale des microéléments dans les sols.

Dans les sols ayant atteint leur maturité contenant beaucoup de matière organique, résultant de l'action de la matière vivante — dans le processus de la migration biogène il ce produit une stratification verticale des microéléments (As, B, Ge, Ni etc.).

La matière organique (le humus) des pâturages, des sols des forêts et d'autres sols, s'enrichit plus de ces éléments que les horizons des sols se trouvant au-dessous.

5. La composition moyenne chimique des sols en pourcents d'atomes (d'après des déterminations directes) est caractérisée par une courbe inclinée comme le montre la figure. La courbe présente une alternation plus ou moins régulière de la position des éléments séparés en minimum et d'autres en maximum. La comparaison entre la composition des sols et la composition moyenne de l'écorce terrestre indique une tendance d'augmentation dans les sols des éléments chimiques surtout ayant un nombre impair et la diminution de ceux avec un nombre pair, surtout ceux qui dans les conditions naturelles ne forment pas des composés solubles (le thorium, le zircon, en partie le titan etc.).

6. On a découvert systématiquement dans les plantes et dans les animaux plus de 60 éléments chimiques. Il est connu depuis longtemps que les organismes qui concentrent le silicium, le calcium, le fer, le soufre etc. prennent part à la formation de la roche biogène. Aujourd'hui on connaît les organismes (et leurs différentes espèces) accumulant dans leurs tissus le vanadium, le bore, le zink, le cuivre, le brome, l'iode, l'argent, le molybden et beaucoup d'autres.

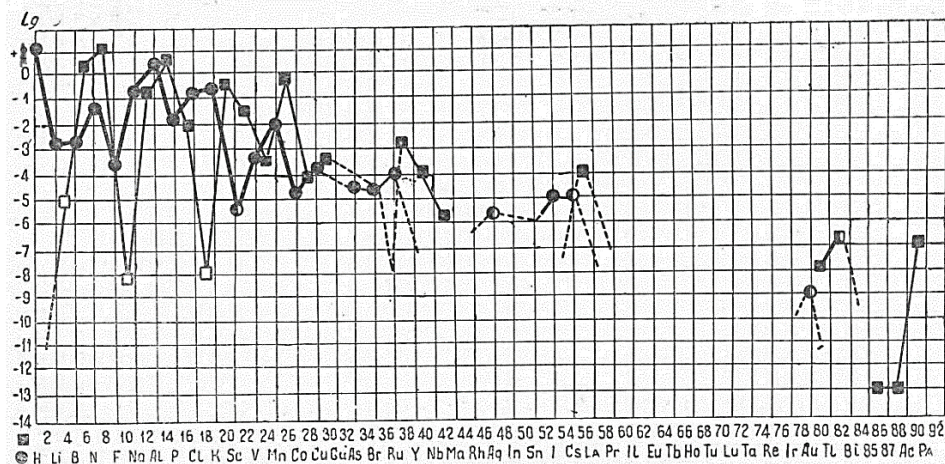


Fig. 1. Le contenu quantitatif des éléments chimiques dans le sol en pourcents des atomes.

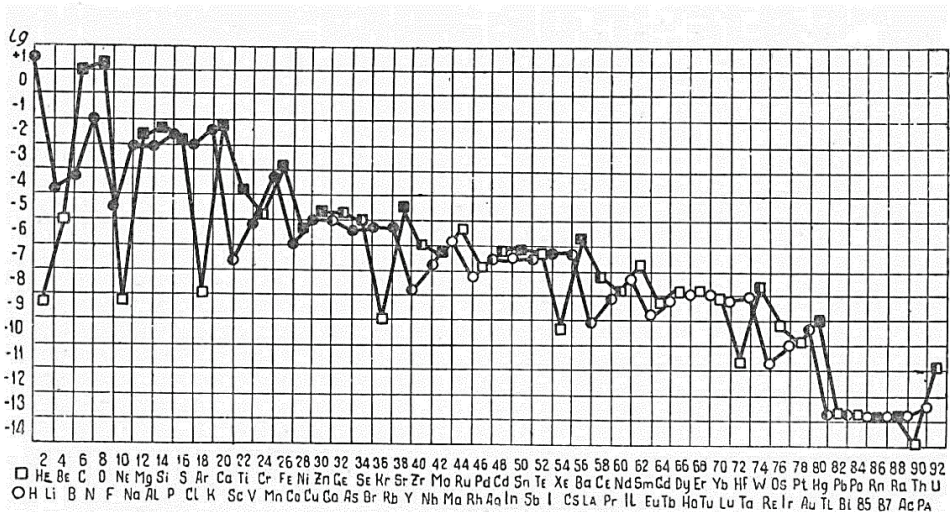


Fig. 2. Le contenu quantitatif des éléments chimiques dans la matière vivante en pour-cents des atomes.

Et c'est parmi ces organismes (Thallophyte et Protozoa et autres, en plus grande partie unicellulaires) que l'on connaît le plus grand nombre de ces organismes spéciaux. Leur rôle dans la migration biogène n'a pas été étudié du tout. Les travaux de notre laboratoire nous permettent de supposer, que la composition chimique élémentaire des organismes, présente des caractères spécifiques variant dans les mêmes limites dans lesquelles on connaît l'oscillation des indices morphologiques spécifiques.

En même temps la composition chimique élémentaire des organismes porte les traits de son origine, dont l'élucidation est d'un grand intérêt scientifique.

7. La composition chimique moyenne des organismes, exprimée en pourcents d'atomes (voyez figure) donne une courbe qui nous rappelle une courbe analogue des sols avec une périodicité plus régulière et troublée dans le domaine des éléments composant les roches d'alumo-silicates et de silicates de l'écorce terrestre.

La courbe montre: 1) qu'il existe une dépendance périodique entre la migration biogène des éléments chimiques et leur poids atomique (resp. nombre atom.) et 2) que certains éléments se trouvent dans les maxima et d'autres dans les minima de la courbe.

Du point de vue géochimique cela veut dire, que les éléments qui présentent des maxima, et dont la migration biogène est la plus intense, sont des éléments chimiques qui forment facilement dans les conditions naturelles (le sol) des composés solubles (voyez figure). Au contraire, les éléments chimiques qui se trouvent dans les minima de la courbe ou bien ne forment pas du tout des composés solubles dans des conditions naturelles (Th, Hf, Y, Sc (?)) — la plupart des éléments rares des terres, les gazes nobles, beaucoup d'éléments du groupe du platine etc.) ou bien fort rarement. Ainsi la composition élémentaire chimique des organismes et par conséquent le degré de leur participation dans la migration de tels ou tels autres éléments dépend 1) dans le cas général de la fréquence de l'élément chimique dans le sol et 2) en particulier des propriétés chimiques de l'atome — surtout de la capacité de former, dans les conditions naturelles des composés solubles.

8. Les organismes mobilisent et concentrent les microéléments d'une manière différente; l'intensité de la migration biogène est déterminée par la corrélation qui existe entre la teneur d'un microélément donné dans le sol et la teneur habituelle dans l'espèce donnée. La distribution d'un microélément donné est un facteur écologique. Les plantes

herbacées et surtout les espèces ligneuses, ayant un système profond de racines, tirent des couches profondes du sous-sol certains microéléments (Co, Ni, Mn, B, As, Ge etc.) en les accumulant dans leurs parties vertes. Après la chute des feuilles, il se forme du humus qui s'enrichit par les microéléments. Dans d'autres conditions c'est un phénomène inverse qui se produit — un appauvrissement du sol en microéléments.

Enfin, on connaît diverses maladies des plantes, qui envahissent de grandes étendues, qui sont produites par l'insuffisance de certains microéléments dans le sol (fer, manganèse, cuivre, bore etc.) et on connaît même une impossibilité complète de la culture d'une série entière de plantes dans des sols déterminés, due aux mêmes causes.

D'autre part il existe dans divers pays des zones des maladies endémiques des animaux et de l'homme, se rattachant à l'insuffisance de certains microéléments spécifiques dans le tapis végétal, par exemple le manque du calcium et du phosphore provoque la fragilité des os chez les animaux, celui du fer — l'anémie chez les animaux domestiques; un manque de l'iode cause la formation de goitres, le manque d'autres halogénures (parfois la surabondance par exemple du fluoré) provoque des maladies spéciales; enfin le manque de métaux lourds, comme le cuivre etc., comme on commence à l'élucider à présent, amène l'apparition de souffrances analogues.

L'étude naissante du sol, des solutions des sols, des plantes et des animaux, sur une base géochimique promet de mettre au jour et de donner l'explication de la dynamique fondamentale de ce système si complexe.

En résumant nous tenons nécessaire de faire:

- 1) une étude systématique de la distribution des microéléments dans les sols dans la direction horizontale, de tracer pour ainsi dire une série d'isolignes,
- 2) une étude analogue différenciée de la distribution des microéléments dans les profils verticaux des sols,
- 3) une étude spéciale dans les mêmes directions du contenu des microéléments dans les solutions des sols,
- 4) une étude de la composition chimique élémentaire des diverses espèces de plantes croissant sur ces sols,
- 5) une étude analogue des organismes animaux, se rattachant à des biocénoses végétaux déterminés.

СОВРЕМЕННЫЕ НАУЧНЫЕ ОСНОВАНИЯ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ МИКРОУДОБРЕНИЙ*.

Нахождение почти всех химических элементов в организмах, их органах и тканях не случайно и находит ныне геохимические объяснения. Преобладают в организмах те химические элементы, которые в условиях биосферы образуют наиболее подвижные — растворимые соединения.

Физиологическая роль многих микроэлементов в организмах связана с гормонами, ферментами и другими подобными веществами. В настоящее время обмен Zn, J, Cu, Br, Sr и др. в организмах систематически изучается. Известны заболевания растений, животных и человека, связанные с нарушением обмена того или другого из этих микроэлементов. На примере обмена Cu, Zn, J и др. можно видеть, какая важная физиологическая роль принадлежит металлоорганическим соединениям этих и других металлов и металлоидов в жизнедеятельности организмов. В настоящее время мы имеем геохимические доказательства этой важной физиологической роли микроэлементов. Эти элементы в рассеянном состоянии находятся в почвах, почвенных, речных и других водах, растениях и животных. Содержание их здесь более или менее постоянно. Известны определенные уровни или порядки, в которых Cu, Zn и все другие элементы находятся в почвах, водах и организмах.

С изменением содержания того или другого элемента в среде, например, в почвах, в растительном покрове и животном населении, с ним связанным, наблюдается своеобразная биологическая реакция. С увеличением в почвах содержания одних элементов или уменьшением других — появляются среди растительности специфические морфы, вариации. Больше того, в областях с недостаточностью или избыточностью того или иного химического элемента (биогеохимические провинции) возникают так называемые биогеохимические эндемии.

Эти эндемии связаны с недостаточностью или избыточностью: 1) тяжелых металлов Cu, Co, Mn, Zn, 2) щелочных и щелочно-земельных элементов Ca, Be, Mg, Sr и др. и 3) металлоидов S, Se, B, J, Br, F и др.

В качестве примера можно назвать так называемую «болезнь обработки» у растений (Cu), гниль сердечка у свеклы (B), пищевые анемии скота (Co, Cu, Fe), ломкость костей (P), зоб (J), крапчатость эмали зубов (Fe) и т. п.

Появление и распространение биогеохимических провинций связано с геохимической историей местности. Изучение этих явлений — количественного распространения химических элементов и физиологической роли микроэлементов — дает научные основания для практического применения микроудобрений.

* Применение микроудобрений: Материалы совещания по вопросам применения микроудобрений при секции агрохимии от 25–28 сентября 1939 г. М., 1940, С. 3–4.

СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЧВАХ (К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ ТАК НАЗЫВАЕМОЙ «БОЛЕЗНИ ОБРАБОТКИ» ЗЛАКОВ)*

(Представлено академиком В. И. Вернадским 29 III 1940)

По-видимому, Venema в Голландии в 1855 г. первый описал массовое поражение злаков и других растений, наблюдающееся на болотных почвах Голландии. Elema в 1910 г. назвал эту болезнь растений Ontginningsziekte.

Затем она была описана на болотных почвах и на так называемых верещатниках севера Германии, Дании, Швеции, Эстонии под различными названиями Heidemoorkrankheit, Urbarmachungskrankheit, Gulspeidssyge и т. п.

Эта же «болезнь обработки» встречается и на болотных почвах б. Польши и в БССР. Аналогичное заболевание растений наблюдалось и во Флориде (США), на так называемых Florida Everglades — Sawgrass peat. Таким образом, она имеет распространение в областях с сильно подзолистыми почвами (песчаными), занятыми болотами и торфяниками. Многочисленные опыты, главным образом в Голландии, со внесением минеральных удобрений в подобные почвы показали, что медь в виде солей и других соединений, будучи внесена в небольших количествах, предупреждает и уничтожает заболевание растений, о котором мы говорим. В настоящее время медные соли практически широко используются в целях борьбы с этим заболеванием во всех странах. С другой стороны, известны наблюдения над некоторым уменьшением содержания меди в растениях с болотно-торфяных почв. Имея в виду большое физиологическое значение меди в обмене всех организмов, которое теперь все более выясняется, кажется вероятным, что причиной этой болезни может быть прямая недостаточность меди. Однако о содержании меди в болотно-торфяных почвах, по сравнению с другими почвами, ничего не было известно. Указания в этом направлении носили качественный и случайный характер.

В связи с этим мы поставили себе задачей выяснить характер распределения меди как в болотно-торфяных почвах БССР, на которых наблюдается указанное выше заболевание злаков, так и в других болотно-торфяных почвах Союза и, наконец, в наших главных зональных почвах.

Почвы Белоруссии и торфяные почвы других мест Союза были собраны в течение 1938 г. по определенному плану под руководством проф. М. В. Докукина (Болотный институт, Минск), которому мы выражаем свою признательность. Остальные почвы были собраны под руководством почвоведов во время экспедиционных поездок сотрудниками Биогеохимической лаборатории Академии Наук СССР.

Определение меди в почвах производилось химическим путем и отчасти спектроскопически**. Почвы для анализа сжигались в платиновых чашках в присутствии H_2SO_4 .

Кремний удалялся последующей обработкой с HF. После удаления HF и H_2SO_4 осадок растворялся в слабой HCl; нерастворимый осадок сплавлялся и также переводился в раствор. Из слабого аммиачного раствора медь высаживалась рубановой кислотой. Осадок — Cu осторожно прокаливался в присутствии H_2SO_4 в кварцевых тиглях и переводился в раствор. В растворе медь определялась по Срасу.

* ДАН СССР. 1940, Т. XXVII. № 9. С. 1002–1006..

** Звездочкой обозначены образцы почв, определенные спектроскопически по 4 группам с содержанием Cu $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-3}\%$ и больше.

Характер почв		Место сбора	Си в % на сухую почву
Чернозем, глини. обыкновен.		Ст. Таловая, Воронежск. обл.	
0–5 см	Гор. А	(Камен. степь), Заповедник	$2 \cdot 10^{-3}$
25–32 см	» A ₁	Там же	$3 \cdot 10^{-3}$
80–88 см	» В	»	$1,5 \cdot 10^{-3}$
128–144 см	» С	»	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Чернозем суглинистым		Ст. Таловая, в 1 км	
0–5 см	Гор. А	к северу	$1,5 \cdot 10^{-3}$
45–50 см	» В*	Там же	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Чернозем приазовский		Ст. Сальская, Сев. Кавказ, в $\frac{1}{2}$ км к западу от Воловьей точки	
0–5 см	Гор. А	Там же	$2 \cdot 10^{-3}$
40–45 см	» 15*	»	$2 \cdot 10^{-3}$
90–95 см	» С*	»	$1,5 \cdot 10^{-3}$
139–135 см	» D*	»	$3 \cdot 10^{-3}$
Сепые лесные почвы			
0–5 см	Гор. А	Ст. Тульская	$1 \cdot 10^{-3}$
32–40 см	» В	Там же	$1 \cdot 10^{-3}$
100–105 см	» С	»	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Темные лесные почвы		Ст. Тульская, 0,5 км на	
0–5 см	Гор. А*	Юго-Восток	$3 \cdot 10^{-3}$
32–40 см	» В*	Там же	$3 \cdot 10^{-3}$
Выщелоченные серые лесные почвы*		Тульская обл., Ясная Поляна, 1 км	
0–5 см	Гор. А	к западу	$1 \cdot 10^{-3}$
20–25 см	» A ₁	Там же	$1,5 \cdot 10^{-3}$
40–45 см	» В	»	$1 \cdot 10^{-3}$
75–80 см	» С	»	$1 \cdot 10^{-3}$
100–105 см	» D*	»	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Светлокаштановые		Сев. Кавказ, ст. Семичная,	
0–5 см	Гор. А	Дубовский завод	$1,5 \cdot 10^{-3}$
30–35 см	» В	Там же	$1,5 \cdot 10^{-3}$
60–65 см	» С*	»	$2 \cdot 10^{-3}$
110–115 см	» D*	»	$2 \cdot 10^{-3}$
Лесные суглинистые почвы*			
0–18 см	Гор. А	Винницкая обл.	$1,5 \cdot 10^{-3}$
18–25 см	» В	Там же	$1 \cdot 10^{-3}$
Тундра*		Горная тундра, Хибин. пол.,	
0–25 см	Гор. А	г. Кировск	$8 \cdot 10^{-4}$
25–45 см	» В	Там же	$2 \cdot 10^{-3}$

Таблица (продолжение)

Характер почв	Место сбора	Си в % на сухую почву
45–65 см » С	»	$3 \cdot 10^{-3}$
Торфяно-глеевая*	Болотная тундра	
0–15 см Гор. А ₀	Хибинского района	$2 \cdot 10^{-3}$
15–25 см » А ₁	Там же	$8 \cdot 10^{-4}$
25–15 см » В	»	$5 \cdot 10^{-4}$
Подзолистая гумусо-иллювиальная*		
3–6 см Гор. А ₂	»	ок. $2 \cdot 10^{-4}$
6–25 см » В	»	$8 \cdot 10^{-4}$
>25 см » С	»	$1 \cdot 10^{-3}$
Торфяная почва (Торф)	Ст. Талька Бел. ж. д. БССР,	
0–20 см Гор. А	пастб. поле	$5 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	Там же	$5 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$5 \cdot 10^{-4}$
	Ст. Жодико Зап. ж. д., БССР,	
5–20 см Гор. А	опытное поле	$2,7 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	Там же	$3 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$2,5 \cdot 10^{-4}$
3–20 см Гор. А	»	$5 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	»	$5 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$5 \cdot 10^{-4}$
7–20 см Гор. А	Там же, сфагновое болото	$15 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	»	$5 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$3 \cdot 10^{-4}$
Торфяная	Любань, Минской области,	
5–20 см Гор. А	совхоз	$4 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » Б	Там же	—
40–60 см » С	»	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Песчаная		
5–20 см Гор. А	»	$1,5 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	»	$5 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$5 \cdot 10^{-4}$
Торфяная (торф)	Ст. Электропередача,	
5–20 см Гор. А	Московской обл., «Белый мох»	$4 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	Там же	$3 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$4 \cdot 10^{-4}$
5–20 см Гор. А	Ст. Брасово, Орловск. обл.	$5 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	Там же	$5 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$1 \cdot 10^{-3}$

Таблица (продолжение)

Характер почв		Место сбора	Си в % на сухую почву
0–20 см		Черниговская обл., Болот- ный массив «Центр. Земглай»	
		болото	$5 \cdot 10^{-4}$
0–20* см		Там же, окраина болота	$8 \cdot 10^{-4}$
0–20 см		Курская обл., южн. торфян. болото «Плоское»	$1,5 \cdot 10^{-3}$
0–20* см		Там же, окраина болота	$2 \cdot 10^{-3}$
0–20 см		Хибины, ВИР, сфагновое болото	$2 \cdot 10^{-4}$
0–20* см		Там же, осоково- трихофоровое болото	$8 \cdot 10^{-4}$
0–20 см		Ярославск. обл., совхоза «Лужки»	$1 \cdot 10^{-3}$
0–25* см		Там же, сильно деградиро- ванная пылевидн. суглинистая разность	$3 \cdot 10^{-3}$
Сероземы пустынь*		Терско-Кумс. пуст., в 8 км от совхоза Бакресс	$1 \cdot 10^{-3}$
0–5 см	Гор. А	Там же	$2 \cdot 10^{-3}$
65–70 см	» В	»	$2 \cdot 10^{-3}$
160–165 см	» С	»	$2 \cdot 10^{-3}$
Рододендроновый лес*		Батумский Ботанич. сад	$3 \cdot 10^{-3}$
0–5 см	Гор. А	Там же	$5 \cdot 10^{-3}$
45–50 см	» В	»	
Красноземы			
0–5 см	Гор. А	»	ок. $1 \cdot 10^{-2}$
40–50 см	» В*	»	ок. $5 \cdot 10^{-3}$
90–100 см	» С*	»	ок. $2 \cdot 10^{-2}$
Среднеподзолистая сугли- нистая легкая почва*		Московская обл., Тимирязевская сельскохоз. академия	$1 \cdot 10^{-3}$
0–10 см	Гор. А	Там же	$1 \cdot 10^{-3}$
35–45 см	» В	»	$1 \cdot 10^{-3}$
55–65 см	» С	»	$2 \cdot 10^{-3}$
95–105 см	» С	»	
Подзолистая, на ленточных глинах*		Ленинградская обл., Лесотехническая академия	$1 \cdot 10^{-3}$
	» А ₁	Там же	$1 \cdot 10^{-3}$
	» А ₂	»	$1 \cdot 10^{-3}$
	» В	»	$1 \cdot 10^{-3}$

Таблица (продолжение)

Характер почв	Место сбора	Си в % на сухую почву
Подзолистая, на валунном суглинке*		
Гор. А ₁	»	$6 \cdot 10^{-4}$
» А ₂	»	$8 \cdot 10^{-4}$
» В	»	$1 \cdot 10^{-3}$
Чернозем, выщелоченный*		
0–20 см Гор. А	Киевская обл., Носовская опытная станция	$8 \cdot 10^{34}$
29–40 см » В	Там же	$8 \cdot 10^{-4}$
Торфяная почва (торф)		
5–20 см Гор. А	Ст. Талька, Б. ж. д., БССР, неосуш. болото	$4 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	Там же	$2,5 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$3 \cdot 10^{-4}$
0–20 см Гор. А	Минская центральная болотная база Ин-та болотного хозяйства	$8 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	Там же	—
40–60 см » С	»	
5–20 см Гор. А	Ст. Василевичи, Б. ж. д. «Ведрич», неосв. болото	следы
20–40 см » В	Там же	$6 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$4 \cdot 10^{-4}$
Песчаная		
3–20 см Гор. А	Там же	—
20–40 см » В	»	$5 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Торфяная		
5–20 см Гор. А	Ст. Быхово, Зап. ж. д. «Воронино», неосв. болото	$8 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	Там же	$5 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$7 \cdot 10^{-4}$
5–20 см Гор. А	Руденский район БССР, Белорусск, жел. дор. (осушенное болото)	$2 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	Там же	$1,5 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	$2 \cdot 10^{-4}$
5–20 см Гор. А	Бардиловка, ур. Плянтовка, Минской области (низин, болото)	$8 \cdot 10^{-4}$
20–40 см » В	Там же	$7,5 \cdot 10^{-4}$
40–60 см » С	»	следы

Таблица (окончание)

Характер почв		Место сбора	Cu в % на сухую почву
Торфяная (торф)		Полтавская обл., Сульский	
0–20 см		болотный пункт.	$2,5 \cdot 10^{-4}$
0–20 см*		Там же, окраина	$8 \cdot 10^{-4}$
0–20 см		Пермская обл., болото	
		«Красава»	$8 \cdot 10^{-4}$
0–20 см*		Там же, окраина	$1 \cdot 10^{-3}$
0–20 см		Новгородская обл.,	
		опытное болотное поле	следы
		Западная Сибирь,	
0–20 см		опытная станц.,	
		тростн. болото	следы
		Там же, окраина,	
0–5 см*		черноземовидные почвы	$1 \cdot 10^{-3}$
0–20 см	Гор. А*	Ст. Талька, Бел. ж. д.	
0–20 см	» А*	удобрен. поле Cu — огарк.	$5 \cdot 10^{-4}$
		Там же, осушенное	$5 \cdot 10^{-4}$
0–20 см	А*	Минская обл., центр.	
		болотная станция	
		(старопаханное поле)	$5 \cdot 10^{-4}$
0–20 см	А*	Ст. Васильевичи, Б. ж. д.	
		«Ведрия»	следы
0–20 см	А*	Ст. Быхово, Зап. ж. д.	
		«Ворониной (около болота,	
		минер. поле)	$5 \cdot 10^{-4}$
5–20 см	А*	Руденский р-н БССР,	
		неосвоенное болото вблизи	
		минер. берега	$1 \cdot 10^{-3}$
0–20 см	А*	Минская обл., Центральн.	
		болотная база, болото,	
		удобренное огарком	$8 \cdot 10^{-4}$
0–20 см	А*	Там же	$5 \cdot 10^{-4}$

Образцы почв, в которых медь была определена таким путем, являлись стандартами при спектроскопическом анализе остальных образцов почв, произведенном при содействии проф. С. А. Боровика.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что торфяно-болотные почвы, как правило, содержат Cu меньше, чем другие почвы. Содержание Cu увеличивается в этих почвах по мере того, как мы переходим к окраинам болот. Интересно отметить, что болотные почвы, которые были удобрены Cu, показали лишь незначительное повышение ее содержания по сравнению с неудобренными теми же почвами.

При расчете содержания Си в болотных почвах на их минеральный остаток содержание Си оказывается практически равным содержанию Си в минеральном остатке подзолистых и других почв. Поэтому можно считать, что Си не удерживается органическим веществом торфа, а, может быть, даже органическое вещество этих почв способствует ее вымыванию.

Все торфяно-болотные почвы из БССР, на которых известно заболевание злаков, так называемая «болезнь обработки», содержат пониженное количество Си. Что касается содержания Си в наших зональных почвах, то оно напоминает содержание Си в почвах других стран, так, например:

Почвы	Utah	содержат	от $3,8 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}\%$ Cu	(Greves and Andersen)
»	США	»	» $1 \cdot 10^{-4}$ до $1,4 \cdot 10^{-2}$	(Russell and Manns)
»	»	»	» $1 \cdot 10^{-4}$ до $3,4 \cdot 10^{-3}$	(Slater с сотр., 1937)
»	Франции	»	» $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$	(Demoussy et Macquenne)
»	Нов. Зеландии	»	» $2 \cdot 10^{-4}$ до $2,5 \cdot 10^{-3}$	(Askew, 1935)

Затем, по-видимому, содержание Си в верхних гумусных горизонтах черноземов несколько выше, нежели в нижележащих горизонтах этих почв. В этом отношении обращает внимание высокое содержание Си в лесной подстилке рододендронового леса из Батуми. Что же касается исключительного содержания Си в наших красноземах, то, по-видимому, они представляют в этом отношении исключение. Настоящие латеритные почвы, например Америки, содержат медь порядка $1 \cdot 10^{-3}$. В подзолистых почвах меньше Си, чем в черноземах. Затем идут песчаные и известковые почвы и, наконец, торфяно-болотные.

Приводя в кратком изложении наши исследования, мы в результате должны сказать, что:

1. Содержание меди в болотных почвах по сравнению с другими почвами наименьшее, обычно порядка $2 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ или несколько выше, тогда как в других почвах содержание Си обычно порядка $1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ и выше.

2. Пониженное содержание Си в торфяно-болотных почвах из БССР связано одновременно с распространением на этих почвах так называемой «болезни обработки» злаков и других растений.

3. Имея в виду, что помимо наблюдаемой нами корреляции между пониженным содержанием Си в болотных почвах и распространением болезни наблюдается пониженное содержание Си в травах с подобных почв и, наконец, что введение Си в качестве удобрения прекращает заболевание у растений на этих почвах, мы имеем все основания считать, что то, что называется «болезнью обработки», является по существу болезнью растений вследствие недостаточности меди в почве.

БОР В ПОЧВАХ СОЮЗА *

(К геохимии рассеянных в почвах химических элементов)

Изучение закономерности распространения рассеянных в почвах химических элементов преследует две основные цели. Первая — выявление роли почвенного покрова в геохимической истории этих элементов и вторая — более практическая цель — выявление связи этих элементов с продуктивностью и другими свойствами почв. В свое время особенно обращал внимание на изучение почв в смысле исследования распределения в них рассеянных элементов акад. В. И. Вернадский (2). В настоящее время в геохимии накопился значительный материал в этом направлении. Правильно была также понята огромная роль рассеянных химических элементов и для жизни растительного покрова и животного населения. В этом направлении мы также имеем известные факты и обобщения (4; 5; 6). Несомненно, конкретное и именно геохимическое изучение среды жизни нас приведет к более глубокому пониманию эволюции флор и фаун. Но этот вопрос мы рассматриваем в другом месте**.

Геохимия бора в настоящее время в общих чертах достаточно известна (7; 22). Содержание бора в почвах США, Европы было предметом изучения ряда авторов, к которым мы позже вернемся. В Союзе почти не было работ по изучению распространения бора в почвах; исключение представляли работы, вышедшие из нашей лаборатории (9; 10). Так же мало привлекал внимание у нас вопрос о растворимой части бора в почвах (1).

Имея в виду изучение большинства рассеянных химических элементов в почвах, моими сотрудниками в 1936–1938 гг. было собрано около 60 профилей почв из разных почвенных зон Русской равнины — от Хибинских тундр до Кавказа. Исследование содержания большого ряда рассеянных химических элементов в этих почвах так же, как и их полного обычного химического состава, начато было еще до войны, но не было вполне закончено. Сейчас мы имеем возможность опубликовать полученные данные.

Определение бора в почвах проводилось по принятой и неоднократно проверенной нами в лаборатории методике. Вначале сплавление почвы с содой, затем отгон из сернокислого раствора борнометилового эфира и, наконец, титрование борной кислоты баритом при определенных условиях. Методика была подробно изложена моими сотрудниками (9). Поэтому я здесь ее не повторяю. Все почвы были освобождены от неразложившихся грубых корней растений и камней. Средняя проба для анализа из 2–5 кг образца почвы — 5,0 г. Почвы были высушены при 105°.

А. Почвы Хибинской тундры

Мы имели полные разрезы почв подзолистой гумусо-иллювиальной, торфяно-глеевой и горной тундры, собранные на Кольском полуострове в районе Хибин. Почвы взяты вдали от населенных пунктов из так называемой «целины». Они представляют типичную подзолистую почву и почвы сухой и болотистой тундры (табл. 1).

В гор. A_0 и A_1 — следы бора, меньше $5 \cdot 10^{-5}\%$.

* Почвоведение. 1947. № 2. С. 82–95.

** См. «Биогеохимические провинции» автора. Подготавливается к печати.

Таблица 1
Почвы тундры

№ лаборатори.	Название почвы	Место взятия проб	Почвен. горизонт	Глубина в см	В в% сухой почвы	Среднее содер- жание В в%	Примечание
44	Подзоли- стая гумусо- иллювиальная почва						
	Террасированный диловый с горы Вудьявчорр.	Терраса около горы Вудьявчорр, Хибины					
	Торфянистый, с большим количеством корней, темносерый с коричневым оттенком.		A ₀ —A ₁	0–3		Следы	Раститель- ность: еловый лес, редколесье. Подлесок береза и рябина. Поземная рас- тительность: гипновые, мхи, черника
	Светлосерый, почти белый песок.		A ₂	3–6	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	
	Темнокоричневый, рыхлый, песчаный, сильно гумусиро- ванный.		B	6–25	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	
	Желтый песок с валунами (моренный).		C	25	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	
43	Торфяно- глеявая почва						
	Болотная тундра	Нижняя терраса					
	Малоразложивши- еся почвы с боль- шим количеством растительных остатков, темно- коричневые.	оз. б. Вудьяв- чорр. север- ный берег, Хибины	A ₀	0–15		Следы	Раститель- ность редкая. Ель и карликовая береза. Поземная: мхи, лишайники, черника, голубика
	Темный, почти чер- ный, мажущийся землистый торф.		A ₁	15–25	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	
	Черного цвета, зернистый, сильно гумусированный с валунами (орт- занд).		B	25–50	0,5·10 ⁻⁴	0,5·10 ⁻⁴	

Таблица 1 (окончание)

№ лабораторн.	Название почвы	Место взятия проб	Почвен. горизонт	Глубина в см	В в% сухой почвы	Среднее содер- жание В в%	Примечание
42	Почвы горной тундры						
	Мало разложившиеся почвы с большим количеством растительных остатков темнокоричневого цвета	Восточный склон горы Вудьяв- чорр на высоте 600 м над уровнем моря, Хи- бины	A ₁ A ₀	0–25		Следы	Древесная раститель- ность исче- зает. Поземная: брусника, вероника, мхи, ягель
	Коричневато- серая почва, сильно песчаная, с валунами, с крупными включениями; темнокоричневый гумусированный гор.		B	25–45	1,2·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴	
	Песок желто- коричневый, среднезернистый, с крупными валунами (моренный)		C	45–65	0,5·10 ⁻⁴	0,5·10 ⁻⁴	

Приведенные почвы содержат огромное количество органического вещества: A₀ A₁ — № 42—15,5% углерода; A₀ — № 43—11,2% углерода; A₀ A₁ — № 44, № 36—9% углерода. По-видимому, в органической части, торфе и т. п. бор не накапливается или не задерживается. Это находит подтверждение в опытах, показавших незначительную адсорбцию бора почвами, богатыми органическим веществом. Имея ввиду способность борной кислоты образовывать более диссоциированные (и растворимые) комплексные соединения с органическими оксикислотами, можно предположить, что в обычно кислых почвах бор поэтому и не накапливается. С другой стороны, присутствие значительной массы органического вещества как бы разбавляет содержание бора, находящегося в минеральной части почвы. Но и другие горизонты этих почв также бедны бором. Можно уже сейчас сказать, что — это наиболее бедные бором почвы Русской равнины. В них трудно найти дифференциацию бора по всем почвенным горизонтам. Материнская порода — моренные пески также бедны бором. Интересно отметить, что горячей водой бор из этих почв практически не извлекается.

Б. Подзолистые почвы

Были исследованы три профиля подзолистых почв средней полосы: две Ленинградской и одна Московской области. Общее содержание бора также низкое, но, может быть, несколько более высокое, чем в северных почвах тундры. Здесь заметно повышение содержания бора в верхних горизонтах А — А₁ и даже В. Порода — горизонт D — явно беднее верхних почвенных горизонтов.

В соответствии с малым содержанием бора в этих почвах воднорастворимого бора в них $2 \cdot 10^{-5}\%$ почвы (см. дальше).

Таблица 2
Подзолистые почвы

№ ла- бора- торн.	Название почвы	Место взятия почвы	Почвен. горизонт	Глубина в см	В в% сухой почвы	Среднее содержание В в%.
35	Среднеподзолистая, суглинистая (легкая) почва	Лесная дача Тимирязевской с.-х. академии, Москва	A*	0–10	$2,3 \cdot 10^{-4}$ $1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
			B	35–45	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
			C	55–65	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
			D	95–105	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
37	Подзолистые почвы на ленточных глинах	Лисинское лесничество Лесотехнич. академии, парковый квартал, Ленинград	A*		$7,7 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
			A ₂		$5,6 \cdot 10^{-4}$	
			B		$3 \cdot 10^{-4}$ $1,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$ $1,5 \cdot 10^{-4}$
38	Подзолистая почва на валунном суглинке	То же	A ₁ *		$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
			A ₂		$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
			B		$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

* Анализы выполнены С. И. Синяковой.

В. Серые лесные почвы

Помимо выщелоченных серых лесных почв (из Тульского района и Казани) был исследован разрез бурых лесных почв из Майкопской области.

По среднему содержанию в них бора они напоминают подзолистые почвы, но почвы горизонта А₀ до А₂ значительно более обогащены бором, чем это имеет место для тех же горизонтов подзолистых почв. Лесная подстилка почвы № 61 содержит на сухое вещество $1,2 \cdot 10^{-4}\%$ бора, т. е. обычное количество для травянистой растительности. Но если, рассчитать это содержание бора, на грубую золу (для сравнения с минеральной почвой), то содержание его увеличится почти в 10 раз. Таким образом, можно считать, что перегнойно-аккумулятивный горизонт лесных почв обогащается бором за счет привноса его с лесным опадом. Иллювиальный горизонт не накапливает бора, как и следовало ожидать, благодаря легкорастворимым, под-

вижным соединениям бора.

Для бурых лесных почв из Майкопа следует отметить более высокое содержание бора в горизонте А.

Г. Черноземы

Представлены разрезами воронежского и приазовского черноземов. При первых же исследованиях обнаруживается, в общем, заметно большее содержание бора во всех горизонтах (кроме породы) по сравнению с только что рассмотренными типами почв Русской равнины. Особенно богат бором горизонт А и, в частности, приазовского чернозема — до $1,2 \cdot 10^{-3}\%$.

Сравнительно обогащен бором также и горизонт В. Почвенные горизонты С и D наминают предыдущие случаи; однако горизонт D приазовского чернозема оказался богатым бором — $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ бора, причем этот горизонт содержал много кальция и хлора по сравнению с вышележащими. Соответственно более высокому (общему) содержанию бора в черноземах Русской платформы из них больше извлекается и воднорастворимого бора (см. ниже).

Д. Каштановые почвы

Взяты были темнокаштановые и светлокаштановые разности почв, а также засоленные и незасоленные почвы. Обращает внимание дальнейшее повышение содержания в этих почвах общего бора, содержание в них бора порядка $1 \cdot 10^{-3}\%$ составляет не редкость. Дифференциация бора по горизонтам та же, что и у черноземов, Материнская порода (горизонт D) также в общем бедна бором.

Интересно отметить два факта. Во-первых, заметное повышение бора в почвах начинает обнаруживаться в черноземах и увеличивается к каштановым и далее растет в почвах к югу, к прикаспийским степям и полупустыни, как мы это увидим ниже. Во-вторых, одновременно с этим появляется засоление — особенно среди каштановых почв. Определение хлора показывает резкое увеличение, вместо обычного содержания $10^{-3}\%$ — до $n \cdot 10^{-2}\%$ хлора. Возникает вопрос: с чем связано повышение бора в этих почвах? С своеобразием генезиса и состава чернозема и каштановых почв, являясь их свойством, или это повышение бора связано с «борным засолением» — с особой геохимической провинцией, в которой расположены эти почвы?

Рассмотрим содержание бора в сероземах и солонцах и солончаках прикаспийских степей.

Е. Сероземы, солонцы и солончаки

Были взяты почвы разных степеней засоления. Солонцы и солончаки — из областей развития каштановых почв и сероземы — из придонских и прикумских степей. Солонцы и солончаки обоих районов содержат большое количество бора — обычно порядка 10^{-3} и нередко до $1 \cdot 10^{-2}\%$.

Совершенно то же количество бора, если не больше, в сероземе, как незасоленном (выщелоченном), так и засоленном. Эти почвы дают самое высокое содержание бора среди почв Русской равнины. Распределение его в них по горизонтам иное, чем мы наблюдали для других почв. Как правило, наиболее богат бором горизонт В этих почв и даже С. Сероземы в горизонте С и особенно в горизонте В содержат заметные количества $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Количество хлора здесь растет до $n \cdot 10^{-2}\%$ и больше.

Таблица 3
Серые лесные почвы

№ лаборатори.	Название почвы	Место взятия пробы	Почвенный горизонт	Глубина в см	В в% сухой почвы	Среднее содержание В в%	Примечание
61	Серые лесные почвы. Лесная подстилка смешанного леса. Перегнойно-аккумулятивн. горизонт (дерновый), серого цвета, структура ореховатая; суглинистый. Подзолистый (элювиальный) горизонт, светлосерый, комковатый, суглинистый. Иллювиальный, бурый, ореховатый, суглинистый. Материнская порода — желтый суглинок.	В 500 м к сев. от тракта Казань — Столбищи, смешан, лес. Плато между Казанкой и Волгой. Опытная станция. Казань	A_0 $A_1—A_2$ $A_2—B_1$ $B_2—B_3$ C	0–0,2 2–22 22–48 48–95 95–201	$1,2 \cdot 10^{-4}$ $9 \cdot 10^{-4}$ $\left\{ \begin{array}{l} 2 \cdot 10^{-4} \\ 1,2 \cdot 10^{-4} \end{array} \right.$ $2,5 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$ $9 \cdot 10^{-4}$ $1,6 \cdot 10^{-4}$ $2,5 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-4}$	Смешанный лес: дуб, береза, клен, липа
1	Выщелоченные серые лесные глинистые почвы [Залегают на слегка мергелистой (лессовидной) бурой глине]	В 200 м к сев. от могилы Л. Н. Толстого, Ясная Поляна, Тульского р-на	A^* A_1 B C	0,5 (14) 20–25 (16) 40–45 (32) 75–80 (24) 100–105	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 4,5 \cdot 10^{-4} \end{array} \right.$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	
2	Выщелоченные серые лесные глинистые почвы	В 1 км к западу от ст. Ясная Поляна, Тульского р-на					Лес из дуба, клена, липы, орешника

Таблица 3 (окончание)

№ лаборатори.	Название почвы	Место взятия пробы	Почвенный горизонт	Глубина в см	В в% сухой почвы	Среднее содержание В в%	Примечание
23	Темносерого цвета рыхлая почва		A	0–5 (17)	$\left\{ \begin{array}{l} 5,3 \cdot 10^{-4} \\ 9,7 \cdot 10^{-4} \end{array} \right.$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	
	То же		A ₁	10–25 (16)	$5 \cdot 10^{-4}$		
	Буровато-серая почва, состоит из комков, пересыпанных как бы пеплом (ореховый горизонт)		B	40–45 (32)	$2 \cdot 10^{-4}$		
	Плотный, бурый, глинистый		C	75–80 (35)	$2 \cdot 10^{-4}$		
	Глинистый, мергелистый диллювий			100–105	$2 \cdot 10^{-4}$		
	Бурые лесные почвы	В 0,5 км юго-вост. ст. Тульская. Склон гор, покрытых лесом. Майкопская обл.					Лес из дуба, клена, редко липа
	Бурый, рыхлый, состоит из отдельных крупинок, задернен		A*	0–5 (32)	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	
	Светлобурый, глинистый		B	32–40 (32)	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6 \cdot 10^{-4} \\ 1,4 \cdot 10^{-4} \end{array} \right.$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	

* Анализы выполнены С. И. Синяковой

Содержание до $2 \cdot 10^{-2}\%$ бора в почвах отвечает содержанию бора в полупустынях — например, западных штатов США (Nevada, пустыня Majave и многих других среди «борных озер» этой бессточной области). Следовательно, для геохимической характеристики известных полупустынь мы должны добавить, помимо нахождения в них нитратных солончаков, нахождение в них «боратных солончаков».

На основании всех нам известных фактов о повышенном содержании бора не только в почвах придонских и прикумских степей, но и в наземных и подземных водах, особенно в прикаспийской низменности и далее на восток (см. работы Н. С. Курнакова и его сотрудников), можно полагать, что все эти области по берегам

Черного и Азовского морей Северного Каспия и далее на восток (Арало-Каспийская низменность), лежащие вдоль разлома земной коры Средиземноморской геосинклинали, тянувшейся в Евразии поясом в широтном направлении от Гибралтара почти до берегов Тихого океана, имеют почвы, наиболее богатые бором. Определение границ этой области — задача будущего. В общих чертах она ясна. На западе в этом поясе почвы Lardorella и многие другие итальянские почвы из районов вулканов и софиты наиболее богаты бором (26). Это хорошо известно и для других аналогичных областей Америки и Азии.

Таблица 4
Черноземные почвы

№ лаборатории.	Название почвы	Место взятия пробы	Почвен. горизонт	Глубина в см	В в% сухой почвы	Среднее содержание В в%	Примечание
3	Глинистый обыкновенный чернозем (целинного заповедника с 1832 г.)	Каменно-степная опытная станция ВИР, 18 км от ст. Таловая, Воронежской обл.					Растительность: Agrop. cristatum, Stipa ukrain., Festuca sulc., Agrop. repens и др.
	Мощный, черный, изрыт кротовинами, пронизан корнями		$\left\{ \begin{array}{l} A_1^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0-5 \\ (24) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,5 \cdot 10^{-4} \\ 1,7 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	
	То же		A_2	$\left\{ \begin{array}{l} 24-32 \\ (28) \end{array} \right.$	$9 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	
	Сильно изрытый кротовинами			$\left\{ \begin{array}{l} 80-88 \\ (56) \end{array} \right.$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	
	Слегка серого цвета, включает отдельные горошинки $CaCO_3$, плотный		C	$\left\{ \begin{array}{l} 128-144 \\ (64) \end{array} \right.$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	
5	Суглинистый чернозем (многолетняя залежь)	В 1 км севернее ст. Таловая, Воронежской обл.					
	Черного цвета, рыхлого строения		A^*	$\left\{ \begin{array}{l} 0-5 \\ (40) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8,4 \cdot 10^{-4} \\ 8,6 \cdot 10^{-4} \end{array} \right.$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	
	Буроватого цвета, призматический		B	$\left\{ \begin{array}{l} 45-50 \\ (44) \end{array} \right.$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	
	Подпочва		C	100			

Таблица 4 (окончание)

№ лаборатории.	Название почвы	Место взятия пробы	Почвен. горизонт	Глубина в см	В в% сухой почвы	Среднее содержание В в%	Примечание
9	Приазовский чернозем (мощный)	II отд. конского завода им. Буденного в 1/2 км к зап. от Волосьей точки, ст. Сальск, Сев. Кавказ					Растительность: Artemisia austr., Achillea s., Ferula f., Stipa dess., St. ukrain., St. cap., Salvia nem. Statice tat., St. ser., Medicago fulc., Bromus f. и др.
	Черного цвета суглинок, не вскипает		A*	0–5 (40)	$\left\{ \begin{array}{l} 1,2 \cdot 10^{-3} \\ 1,1 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	
	То же, но с вкраплением CaCO_3 , изрыт кротовинами		B	40–45 (42)	$\left\{ \begin{array}{l} 8,5 \cdot 10^{-4} \\ 8,5 \cdot 10^{-4} \end{array} \right.$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	
	Палевый, лесовидный суглинок с большим количеством CaCO_3		C	90–95 (41)	$\left\{ \begin{array}{l} 4,5 \cdot 10^{-4} \\ 3 \cdot 10^{-4} \end{array} \right.$	$4 \cdot 10^{-4}$	
	Суглинистый (лессовидный) дилловий		D	130–140	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	

* Анализы выполнены С. И. Синяковой.

Таблица 5
Каштановые почвы

№ лаборатории.	Название почвы	Место взятия почвы	Почвен. горизонт	Глубина в см	В в% сухой почвы	Среднее содержание В в%	Примечание
10	Каштановые (незаселенные) почвы (целинная степь)	II отд. конского завода им. Буденного в 1 1/2 км к сев.-зап. от завода, ст. Сальск, Сев. Кавказ	A*	0–5 (35)	$\left\{ \begin{array}{l} 1,1 \cdot 10^{-3} \\ 1,2 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	—
			B	40–45 (35)	—	—	

Таблица 5 (окончание)

№ лаборатори.	Название почвы	Место взятия почвы	Почвен. горизонт	Глубина в см	В в% сухой почвы	Среднее содержание В в%	Примечание
11	Каштановые (засоленные) почвы (целинная степь)	II отд. конского завода им. Буденного ^{1/2} км к юго-вост, от завода. Склон к балке р. Хата-Сала-ла, Сальск, Сев. Кавказ	A*	0–5	$1,310^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Растительность: <i>Artemisia marit.</i> , <i>Cochia prostr.</i> и др.
			B	40–45 (32)	—	—	
15	Светлокаштановые почвы (целинная степь, склон к реке Сал) В почвах горизонта отмечен CaCO_3 Переход от суглинистого к лессовидному аллювию	Дубовский Центр, конский завод, II отд., в 2,5 км к вост, от хутора Гуреев, ст. Семичная, Сев. Кавказ	A*	0–5 (17)	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	Растительность: <i>Festuca sal.</i> , <i>Agrop. repens.</i> , <i>Artemisia austriaca</i> и др.
			B	30–35 (23)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	
			C	60–65 (63)	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	
			D	110–115 (107)	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	

* Анализы выполнены С. И. Синяковой.

Какова причина борного засоления почв юга Русской равнины?

Сравнивая содержание бора в почвах с содержанием в них других химических элементов, замечаем, что, по-видимому, только хлор больше других повторяет распределение бора. Однако это не имеет никакого отношения в B / Cl в морской воде. B / Cl морской воды $= 2,5 \cdot 10^{-4}$ (мировой океан), а отношение B / Cl для подзолистых, лесных, черноземных, каштановых почв \approx около 0,1; для засоленных почв, сероземов $\text{B} / \text{Cl} \approx$ около 0,2. Это прямо указывает на очень высокое относительно хлора содержание бора в почвах Прикаспийской низменности. Каспийское море имеет B / Cl не $2,5 \cdot 10^{-4}$, а $6,5 \cdot 10^{-4}$, т. е. также содержит хлора больше бора, чем океан.

Существуют две точки зрения на происхождение борного засоления — первично морское и первично вулканическое: либо были размывы на огромной равнине древние морские соли (типа индерских), и хлор и другие более растворимые соединения оказались вымытыми, либо бор всей этой провинции связан с древними (третичными и четвертичными) вулканическими и поствулканическими событиями в области Кавказского хребта и др.

Детально мы рассматриваем этот вопрос в другом месте. Мы склонны думать, что первичной причиной накопления здесь бора мог явиться древний вулканизм или во всяком случае он был параллелен с морским накоплением бора. Для сероземов и других богатых бором почв справедливо правило — чем больше бора в них, тем меньше он вымывается. Возможно, они содержат бор в виде мало растворимых соединений с магнием или кальцием (например, ашарит и др.).

Таблица 6
Сероземы, солонцы, и солончаки Прикаспийской степи

№ лабо- паторп.	Название почвы	Место взятия почвы	Почвенный горизонт	Глубина в см	В % сухой почвы	Среднее содержание В в %	Примечание
17	Корковый солонец (целинная попынная степь, пониж. места балок) Белесоватая окраска, бесструктурный Буро-темный, плотный Рыхлый, содержит включения $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Дубовский завод, II отд., в 1 км к сев. от хутора Гуреева. Ст. Семичная, Сев. Кавказ	A**	0-3 (3)	$\left\{ \begin{array}{l} 1,9 \cdot 10^{-3} \\ 1,8 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	Жалкая растительность: Comforoma, Artemisia rauseflora
18	Солончак (целинная степь, балка)	Дубовский завод, II отд. в 3 км к сев.-вост. от хутора Гуреева. Ст. Семичная, Сев. Кавказ	A**	0-5 (24)	$\left\{ \begin{array}{l} 1,9 \cdot 10^{-3} \\ 2,3 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	Балка, наполняющаяся весной водой.
			B**	30-35 (20)	$\left\{ \begin{array}{l} 5,3 \cdot 10^{-3} \\ 6,5 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	Летом высыхающая. Солянки — Salicornia Herb., Suaeda marit., Salsola Soda
2	Солончак (пойма р. Маньч)	5 км к сев.-вост. от II отд. Военно- кон. завода, на 200 м ниже впадения реки Салы. Ст. Сальск, Сев. Кавказ	A**	0-5	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	Заливной луг.
			B**	40-45	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	Солянки — Suaeda marit., Salicornia Herb.
20	Солонцеватый серозем Прикумской полупустыни	Совхоз Бакрес. В 0,5 км к тогу от него, 150 км к вост. от гор.	A**	8-16 (16)	$\left\{ \begin{array}{l} 2,4 \cdot 10^{-3} \\ 2,6 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Почвы покрыты слоем движущегося песка ок.
	Серая, уплотненная, бесструктурная супесь	Буденновская (быв. Прикумск)	B**	48-56 (40)	$\left\{ \begin{array}{l} 1,7 \cdot 10^{-3} \\ 1 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	8 см. (A_0). Солянки — Artemisia maritima и др.
	Плотная буроватая супесь		C**	88-96 (32)	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \cdot 10^{-3} \\ 1,2 \cdot 10^{-2} \end{array} \right.$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	
19	Включения $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Совхоз Бакрес. В 8 км к тогу от него, 150 км от г. Буденновска	A**	0-5 (63)	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4 \cdot 10^{-3} \\ 1,1 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Почва покрыта тонким песком (A_0) 2 см.
	Сероземы пустыни (не засоленные на возвышении)		B**	65-70	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	Пастбище
	Горизонт A_1 темнобурый, A_2		C**	160-170 (71)	$\left. \begin{array}{l} 2 \cdot 10^{-2} \\ 1,6 \cdot 10^{-2} \\ 1,1 \cdot 10^{-2} \\ 1,3 \cdot 10^{-2} \end{array} \right\}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	
	Светлосерая супесь без структуры Желтоватая супесь						
	Супесчаный дилловый						

** Анализы выполнены С. Г. Дейтлин

Таблица 7
Красноземы

№ лабораторн.	Название почв	Место взятия пробы	Почвенный горизонт	Глубина в см	В в % сухой почвы	Среднее содержание В	Примечание
32	Краснозем из тропического отделения Батумского Ботанического сада	Батумский Ботанический сад	А	0	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	Разрез Кавалеридзе № 168
			В	40–50	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	
			С	90–100	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	
34	Краснозем из-под густого рододендрового леса (первобытного). Батумский Ботанический сад	Батумский Ботанический сад	А	0	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Разрез Кавалеридзе № 128
			В	40–50	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	
							Почвы на выветренном базальте (или андезите)

Ж. Краснозем

Батумский Ботанический сад; разрезы описаны Кавалеридзе. Наш анализ показал типичную картину накопления Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т.п.

По общему содержанию бора и по его распределению в красноземах последние напоминают подзолистые почвы. Красноземы оказались бедными бором. Это отвечает правилу, что почвы, образовавшиеся на магматических породах (в нашем случае андезиты и базальты), бедны бором. Горизонт А этих почв также содержит относительно больше бора.

Некоторые общие выводы и замечания

Как мы видим, бор не одинаково распределен в разных почвах Русской равнины. Наиболее богаты бором почвы юга — засоленные каштановые, сероземы, солонцы и солончаки прикаспийских степей и полупустынь и, вероятно, почвы бессточной Арало-Каспийской области. В этом отношении эти почвы напоминают, как мы уже говорили, почвы Южной Калифорнии и пустыни западных штатов Америки. Для них содержание бора достигает $n \cdot 10^{-20}\%$.

Далее идут черноземы и каштановые почвы, содержание бора в которых достигает $n \cdot 10^{-30}\%$. Подобное же содержание бора встречается в черноземах и каштановых почвах (или их аналогах) США и других мест. Все остальные почвы Русской равнины — тундры, подзолистые почвы и серые лесные почвы содержат обычно $n \cdot 10^{-40}\%$ бора.

Наиболее богат бором горизонт А всех почв, кроме тундры и засоленных почв юга. Засоленный комплекс почв юга имеет максимум содержания бора в почвенном горизонте В и даже С.

Насколько можно судить по двум почвенным разрезам, красноземы содержат бора мало. Почвы, образовавшиеся на массивных породах (исключая породы, содержащие много турмалина, датолита и других борных минералов), всегда беднее бором. Наоборот, почвы, образовавшиеся на обломочном материале, известняках, сланцах и, особенно, на морских глинах, как правило, относительно богаты бором.

Таблица 8
Общее содержание бора в почвах разных мест

Название почв и число определений	Миним. и максим., общ. содер ж. в	Среднее содержание В в%	Миним. и максим., воднораствор. В в%	Среднее содержание воднораствор. В в%	Авторы
США					
Штат Висконсин	(3) 2·10 ⁻⁴ –2,8·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³	4,3·10 ⁻⁵ –5·10 ⁻⁵	4,5·10 ⁻⁵	Berger a. Truog, 1939
Штаты Иллинойс и Джорджия	(20) 5·10 ⁻⁴ –5,2·10 ⁻³	3,6·10 ⁻³	1·10 ⁻⁶ –1,2·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻⁵	de Turk a. Olson, 1941
Разные штаты	(118) 4·10 ⁻⁴ –8,8·10 ⁻³	3·10 ⁻³	3·10 ⁻⁵ –1,3·10 ⁻³	1,5·10 ⁻⁴	Whetston, Robinson a. Byers, 1942
»	(6) 2,8·10 ⁻³ –3,9·10 ⁻³	3,5·10 ⁻³	2·10 ⁻⁵ –1,5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	McHargue a. Hodkiss, 1942
Флорида	(132) 1·10 ⁻³ –1·10 ⁻²	—	—	—	Rogers, Gall, Gaddum a. Barnette, 1939
Калифорния	(10) 3,9·10 ⁻⁴ –2,3·10 ⁻³	1·10 ⁻³	9,8·10 ⁻⁵ –1,8·10 ⁻³	4,7·10 ⁻⁴	Eaton a. Wilcox, 1939
Южная Америка					
Гавайи	4·10 ⁻⁴ –5,6·10 ⁻³	—	4·10 ⁻⁵ –3,2·10 ⁻⁴	—	Tanada a. Dean, 1942
»	(20) 1·10 ⁻³ –6·10 ⁻³	—	2·10 ⁻⁵ –2,6·10 ⁻⁴	—	Dean, 1941
Франция					
Из разных мест	(18) 7·10 ⁻⁴ –3·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	—	—	Bertrand et Silberstein, 1939
Германия					
Разные почвы	(13) 1,7·10 ⁻⁴ –3·10 ⁻³	8·10 ⁻⁴	—	—	Goldschmidt u. Peters, 1932
Швейцария					
Разные почвы	(31) 3,5·10 ⁻⁴ –1,5·10 ⁻³	8,4·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁶ –4,5·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁵	Hasler, 1942
Польша					
Разные почвы	(35) 1·10 ⁻⁵ –1,4·10 ⁻³	3,6·10 ⁻⁴	—	—	Terlikowski и Nowicki, 1932
СССР					
Почвы Русской равнины	(42) 5·10 ⁻⁵ –1,2·10 ⁻³	4·10 ⁻⁴	—	—	А.П. Виноградов, 1946
Гор. А тех же почв	(15) 1,8·10 ⁻⁴ –1,6·10 ⁻³	7,5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵ –1,1·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻⁵	С.И. Синякова, 1939
Засоленные почвы юга	(12) 1,2·10 ⁻³ –2,2·10 ⁻²	7,3·10 ⁻³	4,9·10 ⁻⁵ –1,8·10 ⁻³	5,4·10 ⁻⁴	С.Г. Цейтлин, 1939

Содержание бора в наших почвах можно сравнить с содержанием его в почвах других стран и областей.

Прежде всего видно, что содержание бора в почвах, в общем, выше среднего содержания его в породах земли — равно $3 \cdot 10^{-4}\%$ В. Среднее содержание бора в русских почвах (имея в виду все горизонты) равно $6 \cdot 10^{-4}\%$ В, а вместе с засоленными южными почвами — около $4,0 \cdot 10^{-3}\%$ В. Обращает внимание более низкое в среднем содержание бора в почвах Средней и Северной Европы — см. Франция, Германия, Польша и СССР по сравнению с почвами США. В табл. 8 представлены глазным образом данные, относящиеся к средним и западным штатам Северной Америки, связанные с бороносными областями, расположенными в пределах североамериканской геосинклинали. Наоборот, из литературных данных известно, что почвы штатов Атлантического берега (восточных, вдоль Аппалачей), особенно штатов области великих озер (Мичиган, Висконсин, Миннесота — подзолистые почвы; материнская порода нередко — гранит) и Гольфа беднее бором, чем почвы западных штатов, очевидно, напоминающая в этом отношении почвы Русской равнины и равнину Западной Европы. Можно полагать, что среднее содержание бора для всех почв близко к $1 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-3}\%$ (из 500 определений).

Подвижность бора в разных почвах различная. Мы не имеем возможности сравнить извлекаемость бора из почв различными растворами, кислотами, солями; таким образом можно извлечь до 50% находящегося в почвах бора. Мы остановимся лишь на воднорастворимом боре.

Почвы с малым содержанием бора — подзолистые, серые лесные и аналогичные им — отдают в горячую воду очень мало борных соединений. Черноземы, каштановые почвы — больше. Но сероземы и другие засоленные почвы нашего юга отдают бора в воду меньше. Это наблюдалось и другими экспериментаторами, например для гавайских почв (30) и др. Вероятно, в этих почвах бор находится в соединениях с кальцием и магнием (подобно ашариту). В почвах, где и кислотные вытяжки (подзолы) не дают много бора, он находится, вероятно, в решетке силикатов (или в виде турмалина).

Таблица 9
Воднорастворимый бор в почвах разных мест

Название почв и число определений	Минимум и максимум В в%	Среднее содержание воднораств. В в%	Автор
США			
Южная Калифорния (10)	$2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	Scott a. Webb, 1932
» » (3)	$3,0 \cdot 10^{-5}$ – $2,1 \cdot 10^{-3}$	—	Kelley a. Brown, 1928
Англия			
Канада, Онтарио	$1 \cdot 10^{-4}$ – $6,3 \cdot 10^{-4}$	—	Ferguson a. Wright, 1930
» »	$4 \cdot 10^{-6}$ – $5,65 \cdot 10^{-4}$	—	Gardiner, 1940
Британская Колумбия (9)	$4 \cdot 10^{-6}$ – $3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	Atkinson a. Wright, 1942
» »	$9 \cdot 10^{-6}$ – $3,3 \cdot 10^{-5}$		Woodbridge, 1940

Таблица 9 (окончание)

Название почв и число определений	Минимум и максимум В в%	Среднее содержание воднораств. В в%	Автор
Германия			
Разные почвы	$1 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-4}$	—	Krügel, Dreyspring u. Lotthammer, 1941
Италия			
Разные почвы (100)	$6 \cdot 10^{-6}$ – $1,9 \cdot 10^{-4}$	—	Salto, 1941
(Почвы бороносных областей)	$2,5 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-3}$		Luchetti, 1938
СССР			
Разные почвы (5)	$1 \cdot 10^{-5}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Е.В. Бобко и Матвеева, 1936– 1937
» » (3)	$1,5 \cdot 10^{-5}$ – $1,8 \cdot 10^{-4}$		То же

В среднем извлекается горячей водой, как видно из таблиц 8 и 9, 9,2–5% от всего бора, находящегося в почве. Нормально мы встречаемся с содержанием $1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-5}\%$ воднорастворимого бора. Заметим, что реки Русской равнины содержат около 10⁻⁶% В, а в области Северного Каспия и Арало-Каспийской низменности заметно больше (8).

Различные уровни бора* в почвах отдельных областей — биохимических провинций, особенно в своих крайних случаях вызывают разнообразную реакцию со стороны растительного покрова и животного населения. Это очень важное явление большого принципиального и практического значения. Но к этому мы вернемся позже.

Лаборатория геохимических
проблем имени В. И. Вернадского
АН СССР Москва, 1946 г.

* Заметим кстати, что посевы свеклы, которая, как и многие другие Chenopodiaceae, нуждается в боре, расположены у нас на почвах, богатых бором. Интересно также, что растения, выросшие на сероземах, не отзываются на прибавку бора в эти почвы.

ФТОР В ПОЧВАХ СССР*

Здесь мы не касаемся общих вопросов геохимии фтора, а рассматриваем лишь распределение фтора в почвах.

Основным источником фтора в почвах являются: разрушающиеся горные породы, содержащие в среднем 0,03% F, их минералы, содержащие в значительных количествах фтор, а именно — апатит, турмалин, биотит, мусковит и др. слюды и другие минералы со фтором, более редко встречающиеся в почвах. С этой стороны пытались оценивать количество фтора в почвах по содержанию в них названных выше минералов (4).

Вторым очень важным источником фтора в почвах (и породах) являются вулканические газы, содержащие всегда, как известно, фтористый водород. Этот HF, поступающий с метеорными осадками в значительном количестве в почвы и породы, улавливается ими и особенно фосфатами.

McIntire (5) удалось определить количество фтора, поступающего с дождями в почву, — это составляет примерно около 2 г фтора на 100 м² поверхности почвы в год.

Наконец, третьим значительным источником фтора в почвах являются природный апатит и фосфаты (полученные из фторапатитов), вносимые в почвы в качестве удобрения.

Подвижность фтора в почвах особенно усиливается присутствием в почвах и подпочвах щелочных вод.

Нахождение фтора в почвах было указано давно. При систематическом исследовании почв СССР на содержание в них редких и рассеянных химических элементов нам представилась возможность впервые определить фтор в русских зональных почвах.

В ранних исследованиях подробно описаны почвы, подвергшиеся изучению (9). Определение фтора производилось колориметрическим путем, с ализарином S, после сплавления около 0,5 г почвы и отгонки фтора. Метод был изложен нами ранее (10,3).

Содержание фтора в различных почвах Русской равнины в общем очень однообразно как в разных почвах, так и вертикально, по горизонтам почв, и в среднем составляет около 0,02% F.

Отмечается некоторое повышение содержания фтора, например, в ряде горизонтов А, что, вероятно, связано с некоторым накоплением в этом горизонте трудно разлагающихся минералов, содержащих фтор, преимущественно слюд. Обычно подпочвы содержат фтора несколько больше. Аналогичное количество фтора встречается в большинстве почв мира (табл. 2)**.

Таким образом, на основании около 250 известных определений фтора в почвах его среднее содержание в разных почвах мира составляет около 0,02%, т. е. несколько ниже, чем среднее содержание в породах земной коры.

Однако известны области со значительным содержанием фтора в почвах — это области современного или недавнего вулканизма, например в районах Везувия, Гекла, Katmai и мн. др. Здесь фтор привносится вулканическими газами.

С другой стороны, например в Северной Африке, в районе залежей фосфоритов, почвы заражены им и содержат, как показали исследования (1), до 0,06% фтора. То же встречается и в ряде других мест с залежами апатитов. Воды и почвы этих областей обогащены фтором.

* ДАН АН СССР. 1948. Т. 59. № 7. С. 1317–1319. Соавт. В. В. Данилова.

** McHargue нашел исключительно много фтора в почвах Кентукки.

Таблица 1
Содержание фтора в почвах Союза
(в % сухой почвы)

№ лаб.	Название и место взятия почвы	Почв. горизонт в см	% фтора	№ лаб.	Название и место взятия почвы	Почв. горизонт в см	% фтора
П о ч в ы т у н д р ы				23	Бурые лесные (Майкопск. район)	0–5 32–40	0,021 0,013
42	Горная тундра (Хибины)	0–25 25–45 45–65	0,015 0,011 0,012	Ч е р н о з е м ы			
44	Подзолистая гумусо- иллювиальная (Хибины)	0–3 3–6 6–25	0,003 0,015 0,015	3	Глинистый обыкновенный (Воронежск. обл.)	0–5 24–32 80–88	0,020 0,017 0,015
				5	Суглинистый (Воронежск. обл.)	0–5 45–50 100	0,024 0,013 0,015
				9	Приазовский (мощный)	0–5 40–45 90–95 130–140	0,022 0,018 0,021 0,020
43	Торфяно-глеевая (Хибины)	0–15 15–25 25–50	0,027 0,013 0,011	К а ш т а н о в ы е п о ч в ы и с е р о з е м			
П о д з о л и с т ы е п о ч в ы				15	Светлокаштановые (Сев. Кавказ)	0–5 30–35 60–65 110–115	0,032 0,011 0,010 0,012
35	Среднеподзолистая сугл., легкая (Москва)	0–10 35–45 55–65	0,021 0,015 0,017	19	Серозем (пустыни, район г. Буденновска)	0–5 65–70 160–170	0,029 0,015 0,017
37	Подзолистая на ленточных глинах (Ленинград)	A ₁ A ₂ B	0,021 0,017 0,015	К р а с н о з е м ы			
38	Подзолистая на валунном суглинке (Ленинград)	A ₁ A ₂ B	0,029 0,025 0,028	32	Батумск. ботаническ. сад	0 40–50 90–100	0,014 0,012 0,011
Л е с н ы е п о ч в ы				34	Из-под рододендрового леса (Батумск. ботаническ. сад)	0 40–50	0,007 0,015
2	Выщелоченные серые лесные глинистые (Тульск. район)	0–5 20–25 40–45 75–80	0,032 0,013 0,018 0,015				

Таблица 2

Место взятия почвы	Число определений	% фтора	Средн.	Источник
СССР.....	46	0,003–0,032	0,020	А.П. Виноградов и В. В. Данилова
США.....	16	0,01–0,15	0,025	(7)
США, Теннесси.....	16	0,008–0,034	0,015	(5)
Новая Зеландия.....	23	0,0068–0,054	0,02	(2)
США.....	137	0,001–0,707	0,029	(6)

С этими областями связано заболевание человека и животных флюорозом и крапчатостью эмали зубов (8). Эти эндемии появляются при содержании фтора свыше 0,05% в почвах, или свыше $5 \cdot 10^{-5}\%$ в местных питьевых водах.

Но, вместе с тем, стало известно, что и понижение содержания фтора в среде, например в питьевой воде, ниже $5 \cdot 10^{-5}\%$ приводит к другому эндемическому заболеванию населения — кариесу зубов.

Этот вопрос изучен еще недостаточно.

Лаборатория геохимических проблем
им. В. И. Вернадского

Поступило
29 XII 1947

Литература

1. *M. Gaud, A. Charnot et Langlais*, Bull. Inst. Hyg. Maroc., 1–2 (1934).
2. *G. D. Gemmell*, New Zealand J. Sci. Techn., 27, B, 362 (1946).
3. *В. В. Данилова*, Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР, 7, 76 (1944).
4. *McCaughey and W. H. Fry*, Bull. U. S. Div. Soils, 91 (1913).
5. *W. H. McIntire*, Ind. Eng. Chem., 34, 1469 (1942)
6. *W. O. Robinson and G. Edgington*, Soil Sci., 61, 341 (1946).
7. *L. A. Steinkoenig*, Ind. Eng. Chem., 11, 463 (1919).
8. *А. П. Виноградов*, Санитария и гигиена, 3, 11 (1937).
9. *А. П. Виноградов*, Почвоведение, 2, 82 (1947).
10. *А. П. Виноградов, Л. С. Селиванов и В. В. Данилова*, ДАН, 14, 361, (1937).

МОЛИБДЕН В ПОЧВАХ СССР*

В массивных горных породах содержится около $2 \cdot 10^{-40}\%$ молибдена, причем несколько больше в кислых, чем в основных.

В осадочных горных породах определения молибдена единичны, и наши представления о геохимической истории рассеянного молибдена в этих породах носят отрывочный характер. Еще более скудны сведения о распространении молибдена в почвах. Систематических данных в этом направлении почти нет.

Между тем, ныне известен ряд наблюдений о биохимической роли молибдена. С одной стороны, имеются многочисленные исследования, указывающие на влияние молибдена при фиксации азота клубеньковыми растениями. Действительно, многие *Leguminosae*, например клевер, особенно в своих клубеньках, как установлено одним из нас (¹), а также в зернах содержат значительные количества молибдена, по сравнению с его содержанием в вегетативных органах растений и в окружающей среде. При этом с повышением содержания молибдена в почвах именно *Leguminosae* — клевер и некоторые другие — накапливают особенно много, по сравнению с другими растениями, молибдена.

Особенно ярким из известных нам примеров является, в частности, Сомерсет (Великобритания) с высоким содержанием молибдена в местных почвах (2) и в *Leguminosae*. Именно с подобного рода почвами, содержащими, как мы ниже увидим, исключительно большие количества молибдена (до 0,01%), связано специфическое заболевание местного, особенно крупного рогатого скота, так называемым teartness. С другой стороны, известны случаи страдания растительного покрова вследствие недостаточности молибдена в почвах.

В нашем распоряжении были образцы полных почвенных разрезов главных почвенных зон Европейской части Союза. Подробное их описание дано в более ранних наших работах (3). Здесь мы даем лишь краткое описание почвенных образцов (табл. 1).

Метод определения Мо — сплавление почв (обычно 1 г) с $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, последующее извлечение щелочного молибдата водой из сплава и колориметрическое определение молибдена в виде роданистого комплекса в изоамиловом спирте. При этом, как уже указывалось ранее (1), необходимо было избежать влияния ряда химических элементов, находящихся в почвах. Отмеченное усиление окраски молибдено-роданистого комплекса в присутствии солей железа было использовано для повышения чувствительности определения Мо. Методика подробно излагается в работе одного из нас.

Из табл. 1 видно, что содержание Мо в почвах колебалось от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^{-30}\%$ и в среднем составляет $2,6 \cdot 10^{-40}\%$, т.е. равно или близко к среднему содержанию молибдена в массивных горных породах ($2 \cdot 10^{-40}\%$).

Таблица 1
Содержание молибдена в почвах Русской равнины

№ лаб.	Название почв	Место взятия пробы	Почв. горизонт	Глубина в см	Мо в % в сухой почве
Почвы тундры					
44	Подзолистая гумусо-иллювиальная	Кольский полуостров	A_0-A_1	0–3	—
			A_2	3–6	$4 \cdot 10^{-4}$
			B	6–25	$3 \cdot 10^{-4}$
			C	25	$2 \cdot 10^{-4}$

* Совместно с Х. Г. Виноградовой (ДАН АН СССР. 1948. Т. 62. № 5. С. 657–659).

Таблица 1 (продолжение)

№ лаб.	Название почв	Место взятия пробы	Почв. горизонт	Глубина в см	Мо в % в сухой почве
43	Торфяно-глеевая	То же	A ₀ A ₁ B	0–15 15–25 25–50	3·10 ⁻⁴ 4·10 ⁻⁴ 4·10 ⁻⁴
42	Горная тундра	»	A ₀ —A ₁ B C	0–25 25–45 45–65	1,2·10 ⁻³ 3·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴
Подзолистые почвы					
37	Подзолистая почва на ленточных глинах	Ленингр. обл.	A ₁ A ₂ B		2·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴
38	Подзолистая почва на валунах	То же	A ₁ A ₂ B		2·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 3·10 ⁻⁴
35	Средне-подзолистая почва (легкая, суглин.)	Московск. обл.	A ₁ B ₁ B ₂ C	0–10 35–45 55–65 95–105	1,5·10 ⁻⁴ 1,5·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴
Серые (и бурые) лесные почвы					
61	Серая лесная почва	Казань	A ₀ A ₁ —A ₂ A ₂ —B ₁ B ₁ —B ₂ C	0–2 2–22 22–48 48–95 95–101	4·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 1,5·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴
2	Серые лесные почвы	Тульск. обл., Ясная Поляна	A A ₁ B ₁ B ₂ C	0–5 (17) 20–25 (16) 40–45 (32) 75–80 (35) 100–105	2·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 1,5·10 ⁻⁴ 2,5·10 ⁻⁴ 2,0·10 ⁻⁴
23	Бурые лесные почвы	Майкопская обл.	A B	0–5 (32) 32–40 (32)	2·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴
Черноземы					
3	Глинистый обыкновенный чернозем	Ст. Таловая Воронежск. обл.	A ₁ B ₂ B C	0–5 (24) 24–32 (28) 80–88 (56) 128–144	— 1,5·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴
5	Суглинистый чернозем	То же	A B C	0–5 (40) 45–50 (44) 100	2,5·10 ⁻⁴ 2,5·10 ⁻⁴ —
9	Приазовский чернозем	Сальск, Сев. Кавказ	A ₁ A ₂ B C	0–5 (40) 40–45 (42) 90–95 (41) 130–140	2·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴

Таблица 1 (окончание)

№ лаб.	Название почв	Место взятия пробы	Почв. горизонт	Глубина в см	Мо в % в сухой почве
К а ш т а н о в ы е п о ч в ы и с е р о з е м ы					
15	Светлокаштановые почвы	Ст. Семичная, Сев. Кавказ	A ₁ A ₂ B C	0–5 (17) 30–35 (23) 60–65 (63) 110–115 (107)	1,1 · 10 ⁻⁴ 1,2 · 10 ⁻⁴ 2,5 · 10 ⁻⁴ 3 · 10 ⁻⁴
19	Серозем пустынный	г. Буденовск (Прикумск)	A B C	0–5 (63) 65–70 (62) 160–170 (70)	2 · 10 ⁻⁴ 3 · 10 ⁻⁴ 3 · 10 ⁻⁴
К р а с н о з е м ы					
32	Красноземы Батуми*	Батуми	A B C	0 40–50 90–100	4 · 10 ⁻⁴ 2,5 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴
34	Красноземы рододендрового леса (первобытного)**	»	A B	0 40–50	3 · 10 ⁻⁴ 3 · 10 ⁻⁴
	Среднее из 53 почв	—	—	—	2,6 · 10 ⁻⁴

* Разрез № 168.

** Разрез № 128.

Наибольшее содержание молибдена до $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ встречено в ряде почв тундры Кольского полуострова. В остальных исследованных почвах содержание молибдена более или менее одинаковое.

В вертикальном распределении молибдена в почвах можно отметить известное обогащение им в ряде случаев верхнего горизонта (A). Вместе с тем можно отметить общую тенденцию некоторого повышения в содержании молибдена от горизонта В к породе. Можно представить, что молибден, как и многие другие химические элементы, извлекается корнями растений, особенно растений с длинными корнями, из нижележащих горизонтов и перемещается в верхний, где накапливается вместе с органическим веществом — гумусом.

Заболевание животных, так называемое teartness, наблюдается, как мы теперь видим, на тех почвах, где содержание молибдена на целый порядок (т.е. $n \cdot 10^{-3}\%$ вместо среднего количества $n \cdot 10^{-4}\%$) выше обычного его содержания в почвах Русской равнины.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского Академии Наук СССР

Поступило
17 VII 1948

Литература

1. Х. Г. Виноградова, ДАН, 40, № 1 (1943).
2. А. Н. Lewis, J. Agr. Sci., 33, 52 (1943).
3. А. П. Виноградов, Почвоведение, № 2, 82 (1947); № 1, 13 (1948); ДАН, 59, № 7 (1948); Сборн. им. Б. Б. Польнова; Почвоведение, № 1, 33 (1948).

МЫШЬЯК В ПОЧВАХ СОЮЗА ССР*

(К геохимии рассеянных в почвах химических элементов)

Мышьяк концентрируется в магматических сульфидах, в железе. При образовании осадочных пород он также увлекается осадками гидроокисей и сульфидов железа. Поэтому железные отложения, конкреции железа, осадочные железные руды и т. д. особенно богаты мышьяком. Сульфиды, глинистые осадки с большим содержанием железа, в частности некоторые морские глинистые осадки, нередко являются причиной «заражения» мышьяком почв, которые на них образовались. Другим источником мышьяка в почвах является привнос его из атмосферы, с осадками, причем, повидимому, этот привнос, с одной стороны, носит регулярный характер подобно привносу в почвы из атмосферы аммиака, нитратов, иода и т. п., с другой стороны, он является результатом загрязнения окружающего воздуха дымами промышленных предприятий, ведущих плавку металла из природных сульфидов (например меди и др.). Наконец, в настоящее время отмечается загрязнение садовых почв мышьяком при использовании инсектофунгицидами, содержащими мышьяк, и т. п.

Здесь мы не касаемся вопросов о загрязнении мышьяком почв, связанных с человеческой деятельностью. В этом направлении известна значительная литература. Мы рассматриваем содержание и распределение мышьяка в почвах, главным образом Русской равнины, на фоне распределения в них других рассеянных химических элементов и пытаемся выяснить причины и следствия подобного его распределения.

Материалом для наших исследований послужили почвы, собранные примерно вдоль 45-го меридиана на Русской равнине. Здесь мы ограничиваемся кратким названием этих почв. Более подробно об этом изложено в нашей статье о боре в почвах (19).

Определение мышьяка производилось по следующему методу: 5–10 г почвы в приборе для отгона бромидов мышьяка и селена предварительно окислялись ($\text{HBr} + \text{H}_2\text{O}_2$). Затем из раствора HBr производилась отгонка AsBr_3 в приемную колбу. Для полноты отгона As достаточно было собрать 30–40 мл дистиллята. Свободный бром в дистилляте восстанавливался SO_2 . После прибавления HNO_3 дистиллят выпаривался досуха в стеклянной чашке. Остаток растворялся в воде и анализировался по известному колориметрическому молибдатному методу**.

Полученные данные

Почвы тундры. В подзолистой гумусо-алювиальной, торфяноглеевой и почве горной тундры Кольского полуострова содержание мышьяка составляет порядок $1 \cdot 10^{-4}\%$. Горизонты A_0 и A_1 обогащены мышьяком, если учесть, что содержание органического вещества иногда здесь составляет 50–70% (потеря от прокаливания).

В подпочве мышьяка обнаружено меньше.

Почвы подзолистые. В горизонтах A_0 и A_1 содержание мышьяка несколько выше, чем в нижележащих горизонтах. В иллювиальном горизонте В, в котором общего железа по нашим определениям заметно больше, количество мышьяка осталось почти то же.

* Почвоведение. 1948. № 1. С. 33–38.

** При анализах мне помогали Л. С. Селиванов и А. К. Лаврухина.

Таблица 1
Среднее содержание As в различных почвах Союза ССР
(в % на сухую почву)

№№ проб	Название почв и место взятия образца	Горизонт почвы	Глубина пробы в см	Содержание As
44	Подзолистая гумусоиллювиальная, Кольский полуостров	A ₀ —A ₁	0—3	1,18 · 10 ⁻⁴
		A ₂	3—6	1,15 · 10 ⁻⁴
		B	6—25	0,4 · 10 ⁻⁴
		C	25	<0,4 · 10 ⁻⁴
43	Торфяно-глеевая, Кольский полуостров	A ₀	0—15	1,4 · 10 ⁻⁴
		A ₁	15—25	1,4 · 10 ⁻⁴
		B	25—50	
42	Горная тундра, Кольский полуостров	A ₀ —A ₁	0—25	2,68 · 10 ⁻⁴
		B	25—45	2,76 · 10 ⁻⁴
		C	45—65	3,0 · 10 ⁻⁴
35	Среднеподзолистая почва, легкая, суглинистая. Московская обл.	A ₁	0—10	2,65 · 10 ⁻⁴
		B ₁	35—45	2,3 · 10 ⁻⁴
		B ₂	55—65	2,3 · 10 ⁻⁴
		C	95—105	2,7 · 10 ⁻⁴
37	Подзолистая почва на ленточных глинах, Ленинградская обл.	A ₁		1,44 · 10 ⁻⁴
		A ₂		1,57 · 10 ⁻⁴
		B		1,01 · 10 ⁻⁴
	Подзолистая почва на валунах, Ленинградская обл.	A ₁		1,73 · 10 ⁻⁴
		A ₂		1,48 · 10 ⁻⁴
		B		1,56 · 10 ⁻⁴
61	Серые лесные почвы, Казань	A ₀	0—2	9,6 · 10 ⁻⁴
		A ₁ a ₂	2—22	2,1 · 10 ⁻⁴
		A ₂ B ₁	22—48	0,7 · 10 ⁻⁴
		B ₂ B ₃	48—95	3,1 · 10 ⁻⁴
		C	95—201	2,41 · 10 ⁻⁴
2	Серая лесная почва (выщелоченная), Тульская обл., Ясная Поляна	A ₀	0—5	2,9 · 10 ⁻⁴
		A ₁	20—25	6,01 · 10 ⁻⁴
		B ₁	(16)*	4,81 · 10 ⁻⁴
		B ₂	40—25	4,04 · 10 ⁻⁴
		C	(32)	4,6 · 10 ⁻⁴
			75—80	
			(35)	
23	Бурые лесные почвы, Майкопская обл.	A	0—5 (32)	7 · 10 ⁻⁴
		B	32—40	9 · 10 ⁻⁴
			(32)	
3	Обыкновенный глинистый чернозем, ст. Таловая Воронежской обл.	A ₁	0—5	5,4 · 10 ⁻⁴
		A ₂	(24)	—
		B	24—32	9,5 · 10 ⁻⁴
		C	(28)	4,4 · 10 ⁻⁴
			80—88	
			(56)	
			128—144	
			(64)	

Таблица 1 (окончание)

№№ проб	Название почв и место взятия образца	Горизонт почвы	Глубина пробы в см	Содержание As
5	Суглинистый чернозем, ст. Таловая Воронежской обл.	A	0–5 (40)	$6,88 \cdot 10^{-4}$
		B	45–50 (44)	$5,7 \cdot 10^{-4}$
		C	100—	—
9	Приазовский чернозем, Сальск, Сев. Кавказ	A ₁	0–5 (40)	$6,52 \cdot 10^{-4}$
		A ₂	40–45 (42)	$6,16 \cdot 10^{-4}$
		B	90–95 (41)	$3,66 \cdot 10^{-4}$
		C	130–140	$4,81 \cdot 10^{-4}$
15	Светлокаштановые почвы, ст. Семичная, Сев. Кавказ	A ₁	0–5 (17)	$2,78 \cdot 10^{-4}$
		A ₂	30–35 (23)	$2,80 \cdot 10^{-4}$
		B	60–65 (63)	$2,82 \cdot 10^{-4}$
		C	110–115 (107)	$5,0 \cdot 10^{-4}$
19	Серозем пустынный, г. Буденовск (Прикумск)	A	0–5 (63)	$2,7 \cdot 10^{-4}$
		B	65–70 (62)	$6,72 \cdot 10^{-4}$
		C	160–170 (70)	$6 \cdot 10^{-4}$
32	Краснозем Батумского Ботанич. сада, разрез Кавалеридзе № 168	A	0–5	$4,92 \cdot 10^{-4}$
		B	40–50	$1,54 \cdot 10^{-4}$
		C	90–100	$1,3 \cdot 10^{-4}$
34	Краснозем рододендронового леса (первобытного), Батуми, разрез Кавалеридзе № 128	A	0–5	$1,3 \cdot 10^{-4}$
		B	40–50	$6 \cdot 10^{-4}$

* В скобках — мощность

Наблюдается лишь некоторая тенденция к увеличению мышьяка в горизонтах параллельно увеличению содержания в них железа. Эта тенденция более ясно наблюдается, как мы увидим, для серых лесных почв.

Серые лесные почвы. Серые лесные почвы (параллельно мы рассматриваем здесь содержание мышьяка и в одном разрезе бурых лесных почв) резко отличаются заметно более высоким содержанием мышьяка во всех почвенных горизонтах. Горизонты A₀ и A₁ содержат наибольшие количества мышьяка. Для горизонта B можно отметить возрастание мышьяка по сравнению с нижележащими (параллельно содержанию железа). Минимально содержание мышьяка в почвенном горизонте вымывания.

Черноземы. В черноземах содержание мышьяка достигает максимального значения по сравнению с другими исследованными нами почвами Русской равнины. В них содержание мышьяка иногда доходит до $1 \cdot 10^{-3}\%$. Весь горизонт A содержит больше мышьяка, чем нижележащие.

Обогащение горизонтов A в почвах лесных, черноземах и даже в подзолистых указывает на привнос мышьяка в почву растительными остатками. Напомним, что растения содержат в среднем $n 10^{-50}\%$ As.

Каштановые почвы и сероземы. Светлокаштановые почвы и сероземы представлены по одному разрезу.

Для серозема пустынного наблюдается характерное увеличение мышьяка в гор. B и глубже.

Красноземы. Несмотря на общее высокое содержание в красноземах железа (особенно в гор. B и C) содержание мышьяка в них невелико. В богатом органическим веществом гор. A больше мышьяка.

Таблица 2
Содержание мышьяка в почвах разных мест
(в %)

Название места	min.	max.	Среднее со- держание	Воднорастворимого		Среднее водно- растворимого	Авторы
США							
Разные штаты (52)*	1,0·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	7,5·10 ⁻⁴				Slater, Holmes a. Byers 1937
Колорадо (9)	1,5·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵	9·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁵	Headden, 1910
» (58)	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻²	3,1·10 ⁻³	3,7·10 ⁻⁵	8,8·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁴	Greaves, 1934
Орегон (20)	3·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	8·10 ⁻⁴				Jones a. Hatsh, 1937
Кентукки (21)	1·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	6·10 ⁻⁴				McHargue, 1935
Разные штаты (195)	1·10 ⁻⁵	4,2·10 ⁻³	5,2·10 ⁻⁴				Williams a. Whetston, 1942
Мексика (18)	2·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³				» » 1942
Юж. Дакота (33)	7·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻³	1·10 ⁻³				Moxon, Searight, Olson a. Sisson, 1944
Южная Америка							
Аргентина (20)	8·10 ⁻⁵	2,2·10 ⁻³					Reichert a. Trelles, 1921
Швейцария							
Разные почвы (2)	2·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴				Fellenberg, 1930
Италия							
Разные почвы (20)	1,8·10 ⁻⁴	6·10 ⁻³	2·10 ⁻³				Zuccàri, 1933
Германия							
Район Берлина (2)	2,5·10 ⁻⁴	4,6·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻⁴				Lockemann, 1929
Франция							
Разные почвы	1·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁴					Duflilio, 1936
Япония							
Разные почвы (27)	8·10 ⁻⁴	5,1·10 ⁻³	2,4·10 ⁻³	3·10 ⁻⁶	3,4·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴	Harai u. Kanno, 1938
СССР							
Почвы Русской равни- ны (53)	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	3,6·10 ⁻⁴				А.П. Виноградов, 1946

* В скобках число образцов почв.

Выводы

Содержание мышьяка в почвах Русской равнины, в общем, оказалось очень однообразным. Во всех почвах содержание мышьяка лежит в пределах одной декады, $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}\%$. Среднее содержание для всех исследованных нами почв — $3,6 \cdot 10^{-4}\%$ As; среднее содержание мышьяка в почвах разных стран около $5 \cdot 10^{-4}\%$ из 500 определений приблизительно (табл. 2), а среднее содержание его во всех породах земной коры около $5 \cdot 10^{-4}\%$, т. е. практически тождественно. Причем в областях современного или недавнего вулканизма (Колорадо, Мексика, Италия, Япония и др.) среднее содержание As в почвах выше $2 \cdot 10^{-3}\%$. Вне этих мест As в почвах в среднем $2 \cdot 10^{-4}\%$. Таким образом, в пределах Русской равнины мы не встречаем, повидимому, почв, имеющих ненормально высокие уровни мышьяка. Подобные области с высоким содержанием мышьяка в почвах, в водах и в местной растительности неоднократно описывались. Так, например, в почвах в районе Buns (Швейцария) (17), близ Базеля (13), в долине Waiotapu Новой Зеландии (5) и многих других содержание мышьяка достигает иногда 1% и более; очень много его в водах, что вызывает гибель местного скота и растительности. Высокое содержание в почве мышьяка нередко связано с нахождением в ней аурипигмента, реальгара, сульфидов металлов. В условиях сухого климата соединения мышьяка (как и соединения многих других химических элементов) остаются неподвижными, отравляя почвы. В условиях влажного климата сульфиды мышьяка окисляются, становятся воднорастворимыми и вымываются из почв метеорными осадками. В этом процессе мышьяк ведет себя так же, как сера сульфидов, селен и некоторые другие химические элементы. Повидимому, известную роль играет в удалении мышьяка из почв деятельность некоторых низших почвенных грибов и бактерий, выделяющих иногда даже газообразные As-содержащие вещества, подобно диэтилларсину и т. п. К сожалению, кроме обычного описания гибели растительности и скота в районах с большим количеством мышьяка в почве, более детальных исследований (особенно, для промежуточных случаев) изменений животного и растительного мира этих провинций почти нет*. Болезни скота, растений, наблюдаемые в этих провинциях, вызывали у разных авторов самое разнообразное толкование.

В почвах Русской равнины наиболее высокое содержание мышьяка в черноземах, затем — в серых лесных почвах. Наименьшее содержание мышьяка — в северных почвах тундры и подзолистых почвах. По максимальному содержанию мышьяка в черноземах и серых лесных почвах выделяется весь горизонт А, т. е. горизонт, содержащий наибольшие количества органического вещества. Та же тенденция заметна для бурых лесных почв, каштановых и даже подзолистых. На связь содержания мышьяка с содержанием органического вещества в почве обращали внимание ряд авторов (1, 10, 20, 21). Однако мы должны заметить, что торфяно-глеевая и гумусо-алювиальная почвы Севера, несмотря на огромное количество в них органического вещества, содержат мышьяка непропорционально мало. Таким образом, наличие прямой связи мышьяка с органическим веществом действительно только для некоторых типов почв. Из горизонта А северных почв мышьяк, вероятно, вымывается благодаря большому количеству метеорных осадков (возможно, то же наблюдается и на красноземах). Исходя из геохимических представлений, можно ожидать накопления мышьяка в гор. В подзолистых почв и выщелочных лесных почв параллельно накоплению в нем железа (в ортштейновом горизонте). Эта зависимость, однако, для подзолистых почв (при малом, вообще, содержании в них мышьяка) не достаточно

* Известны описания случаев «привычки» скота и человека в некоторых районах (например, в Штирии) к потреблению с пищей относительно больших количеств мышьяка.

рельефна. Более ясна связь железа и мышьяка для серых лесных почв.

Горизонт В сероземов также относительно богаче мышьяком, чем другие горизонты. Известно, что сульфаты, нитраты, карбонаты увеличивают подвижность мышьяка в почвах. Поэтому можно думать, что мышьяк в сероземах был вымыт из верхних горизонтов в более глубокие — гор. В.

Подпочвы — гор. С и D (порода) — во многих случаях показывают наименьшие количества мышьяка по сравнению с содержанием в других горизонтах данной почвы, особенно по сравнению с гор. В.

Содержание мышьяка в почвах Русской равнины не связано с содержанием селена и серы и практически не связано с количеством коллоидной фракции в почвах.

Из почв переходит в воду (горячую) примерно около 5–10% мышьяка от общего содержания мышьяка в почвах. Однако абсолютное содержание мышьяка в почвах часто не дает указания, в каком размере мышьяк переходит в воду. Именно с воднорастворимым мышьяком связаны ядовитые свойства почв, содержащих мышьяк.

Литература

1. Bülow u. Otto по Goldschmidt u. Peters, Nachrich. v. d. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen, 1934.
2. Duflho, Bull. Soc. pharm., Bordeaux, 74, 1936, 22.
3. Fellenberg, Biochem. Ztschr., 218, 1930, 300,
4. Greaves, Biochem. Bull., vol. II, No. 5–8, 1912–1913; Soil Sci., vol. 88, 1934, 355.
5. Grimmet, McIntoch, Fitch, Wall a. Jones, New-Zealand Journ. of Sci. a. Technol., vol. XX, No. 3a, 1939, pp. 137a–160a.
6. Gruner, Soldes. Landwirtsch. Jb., 40, 1911, 517.
7. Headden, Proc. of the Colorado Scient. Soc., IX, 1910, 345.
8. Harai a. Kanno, Journ. Sci. Soil, Manure, Japan, 12, 1938, 282.
9. Jones a. Hatch. Soil Sci., vol. 44, 1937, 37.
10. Lockemann, Biochem. Ztschr., 207. 194, 1929.
11. Mc Hargue, Journ. of Agric. Res., 30, 1925, 193, Journ. of the Assoc. of Off. Agric. Chemists, XVIII, 1935, 207.
12. Novác i Pelišek, Věstník Česki Akad. Zemědelske, 1940, 16, 252.
13. Pritzker, Techn. u. Ind. a. Schweiz. Chem. Zeit., 1923. 17, 185.
14. Reichert a. Trelles, Anales Societat quim. Argentin, 9, 89, 1921; Reista Facult. agr. y Vet., Buenas-Aires, 3, 28, 1921.
15. Slater, Holmes a. Byers, U. S. Dept. of Agric. Techn. Bull., 552, 1937.
16. Truninger, Landw. Jahrb. d. Schweiz, 1922, 36, 1015; Schweiz. Apoth. Z., 61, 1923, 531.
17. Stewart a. Smith, Soil Sci., 1922, 14, 119.
18. Olson, Sisson a. Moxon, Soil Sci., vol. 50, 1940, 115.
19. Виноградов А. П., Почвоведение, 1947, № 2, 82.
20. Williams, U. S. Dept. of Agric. Techn. Bull. 732, 1940,
21. Zuccari, Gazetta Chimica Italiana, 1913, vol. XLIII, p. 400,
22. Moxon, Searight, Olson a. Sisson, Proc. S. Dakota Acad, of Sci., 1944, 24, 68.

Лаборатория геохимических проблем
им. В. И. Вернадского АН СССР

ЩЕЛОЧИ Li, Na, K, Rb (и Cs) В ПОЧВАХ СССР* (К геохимии рассеянных в почвах химических элементов)**

В магматическом процессе Li, K, Rb, Cs, будучи связаны с дериватами кислой магмы, концентрируются в калиевых полевых шпатах, слюдах и других калиевых алюмосиликатах.

В процессе разрушения массивных горных пород — их выветривания и образования почв — все щелочи освобождаются и в виде ионов частично уносятся с природными водами в море, частично сорбируются глинистыми осадками. Причем натрий, как известно, практически весь уносится растворами, другие же щелочи значительно сорбируются глинами, и их сорбция усиливается в порядке $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$. Сорбция глинами лития изучена недостаточно.

Поведение натрия и калия в различных почвах достаточно известно. Их биологическая роль также хорошо изучена. С биогеохимической точки зрения нам важно лишь отметить существование почв с ненормально большим или, наоборот, с чрезвычайно малым содержанием натрия или калия, что связано с местным своеобразием состава флоры и фауны. Распределение Li, Rb, Cs в разных почвах и соотношение их с K (или Na) мало или совсем не изучено. Не ясна биологическая роль лития, рубидия, цезия. Однако нам хорошо известно, в частности и по работам нашей лаборатории, существование так называемой литиевой флоры (*Ranunculaceae*, например, род *Thalictrum*, *Solonaceae* — род *Lycium* и др.), всегда содержащей в десятки раз больше лития, чем другие растения с тех же мест. Хотя мы и наблюдали повышение содержания рубидия в некоторых растениях, но говорить о существовании какой-либо специальной рубидиевой флоры преждевременно. Интересно, что рубидий и цезий накапливаются в сетчатой оболочке глаза рогатого скота. Этим, пожалуй, исчерпываются все наши знания о распределении в организмах рубидия и цезия. Качественно литий был обнаружен в почвах Бунзенем. Он обратил внимание на то, что растения с почв, образовавшихся на гранитах, содержат больше лития, чем растения с других почв. В. И. Вернадский [1910] обнаружил литий в почвах б. Самарской и Тульской губ. Количественные определения лития в ряде почв сделали Трюшо (Truchot), Штейнкениг (Steinkoenig) и др.; отдельные определения лития и рубидия сделали Пелишек (Pelisek), Митчел (Mitchell) и др. Качественные указания на нахождение рубидия в почвах имеются у Томаса (Thomas, 1923). Количественно рубидий в ряде почв определил Робинзон (Robinson, 1914), Т. Ф. Боровик-Романова.

Материалы и методы исследования

Материалом для изучения распределения щелочей в почвах и в различных горизонтах явились образцы почв, собранные в Европейской части СССР, которые Мы более подробно описали в своих опубликованных статьях (Виноградов, 1947). Здесь мы ограничиваемся лишь краткой их характеристикой.

Для определения Na, K, Rb (и Cs) почвы спекались по Смиту (с $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$). Сплав выщелачивался горячей водой. Раствор служил для определения щелочей. Для определения натрия и калия бралось около 0,5 г почвы (после ее озоления). Натрий определялся весовым путем после его выделения в виде уранилцинкацетата натрия. Калий определялся также весовым путем по нитрит-кобальтовому методу.

Рубидий определялся спектроскопически из раствора при помощи дуги высокого

* Совместно с Т. Ф. Боровик-Романовой. Проблемы сов. почвоведения. 1949. Сб. 15. С. 23–30,

** Работа выполнена в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского.

напряжения. Внутренним стандартом служил литий. Сравнивалась интенсивность линий рубидия — 7800,23 Å и 7947,68 Å и линии лития 8126,5 Å с помощью микрофотометра Цейсса. Этот метод дал хорошие результаты. Ошибка составляла $\pm 4\%$. Метод подробно описан в диссертационной работе Т. Ф. Боровик-Романовой [1946], поэтому здесь мы на нем подробно не останавливаемся.

Определение лития в почвах было произведено непосредственно без химической их обработки, спектральным путем. Источником возбуждения спектра служила дуга переменного тока напряжения 120V, возбуждаемая активатором. Применялась методика фракционной дистилляции при помощи угольных электродов с крышечкой, приготовленных из спектрально чистого угля. Для улучшения условий возгонки к исследованным почвам и стандартам подмешивался NaCl в отношении 1:1. Почвы предварительно высушивались при температуре 105 °С. Для приготовления стандартов в одну из почв вводились определенные количества лития; предварительно в этой почве определялось количество лития путем сплавления ее по Смитту, выщелачивания сплава и определения лития в растворе при помощи дуги переменного тока высокого напряжения.

Спектрограммы снимались на стеклянном трехпризменном спектрографе Цейсса. Экспозиция была равна 3,5 мин., сила тока равнялась 12 А. На полученных спектрограммах находилась при помощи микрофотометра Цейсса разность зачернения линии лития 6707,86 Å и прилегающего к линии фона.

По данным для стандартов строился градуировочный график, по которому определялось содержание лития в искомым образцах. Погрешность измерения (средняя арифметическая), вычисленная из большого числа повторных определений, равнялась $\pm 8\%$.

А. Почвы горной тундры

Почвы северных районов горной тундры, как показали наши анализы, несколько обеднены SiO_2 и несколько обогащены Al_2O_3 . Они содержат много органического вещества. Все почвы богаты щелочами, в частности калием. Однако при значительном содержании калия содержание лития в этих почвах меньше, чем в других зональных почвах, в которых содержание К и Li (и Rb), как мы увидим дальше, идет, как правило, параллельно.

Содержание Rb в этих почвах равно или меньше 0,01%.

В таблице 1 приводится содержание Li, Na и К в почвах северной горной тундры.

Таблица 1
Содержание Li, Na, К и Rb в почвах тундры

№ почвенного образца	Название почвы	Горизонт почв	Глубина взятия пробы, см	Среднее содержание в% на сухую почву		
				Li	Na	К
44	Подзолистая гумусо-иллювиальная	A_0A_1	0–3		0,34	1,03
		A_2	3–6	0,0016	1,50	5,37
		B	6–25	0,0011	0,81	3,18
		C	25	0,0017	1,45	4,19
43	Торфяно-глеевая (то же)	A_0	0–15	0,0039	1,53	2,59
		A_1	15–25	—	—	
		B	25–30	—	1,25	3,62

Таблица 1 (окончание)

№ почвенного образца	Название почвы	Горизонт почв	Глубина взятия пробы, см	Среднее содержание в% на сухую почву		
				Li	Na	K
42	Горная тундра (то же)	A ₀ —A ₁	0–25	—	1,35	2,38
		B	25–45	0,0021	1,78	2,80
		C	45–65	—	1,46	2,58

Б. Подзолистые почвы

Распределение лития в подзолистых почвах идет параллельно с распределением по почвенным горизонтам калия (табл. 2). Для почвы образца № 38 особенно ясно видно увеличение содержания лития и калия в направлении к более глубоким горизонтам (гор. В). В подпочве, как правило, содержание лития несколько выше (в невыветрившихся породах).

Таблица 2
Содержание Li, Na, K и Rb в подзолистых почвах

№ почвенного образца	Название почв	Место взятия образца	Горизонт почв	Глубина взятия пробы, см	Среднее содержание в% на сухую почву			
					Li	Na	K	Rb
35	Среднеподзолистая почва	Московская область	A	0–10	0,0023	0,60	1,69	
			B	35–45	0,0024	0,34	1,29	
			C	55–65	0,0025	0,30	1,43	
			D	95–105	0,0020	0,36	1,55	
37	Подзолистая почва на ленточной глине	Ленинградская область	A ₁		0,0040	0,74	2,58	0,0080
			A ₂		0,0040	0,81	3,00	—
			B		0,0060	0,93	3,15	—
38	Подзолистая почва на валунах	Там же	A ₁		0,0017	0,76	2,44	0,0077
			A ₂		0,0039	0,81	2,83	—
			B		0,0056	0,80	3,13	

Отметим также повторяющуюся для всех почти без исключения почв закономерность в отношении лития и рубидия, а именно: содержание рубидия всегда выше содержания лития в 1.5–2 раза.

В. Серые лесные почвы

Серые лесные (и бурые) почвы по содержанию и распределению лития напоминают подзолистые почвы. Более глубокие горизонты несколько богаче лежащих выше почвенных горизонтов. Содержание лития и калия идет параллельно. Содержание рубидия того же порядка, что и лития (табл. 3).

Таблица 3
Содержание Li, Na, K и Rb в лесных почвах

№ поч- венного образца	Название почвы	Место взятия образца	Горизонт почв	Глубина взятия пробы, см	Среднее содержание в% на сухую почву			
					Li	Na	K	Rb
2	Серые лесные почвы	Тульская область	A	0–5	0,0026	0,69	2,33	
			A ₁	20–25	0,0026	0,74	2,49	
			B	40–45	0,0038	0,69	2,55	
			C	75–80	—	0,69	2,42	
			D	100–105	0,0042	0,70	2,41	
61	То же	Татарская АССР	A ₀	0–20	0,0027	—		
23	Бурые лесные почвы	Адыгейская автономная область	A	0–5	0,0040	0,68	1,68	0,0031
			B	32–40	0,0056	0,59	1,95	—

Г. Черноземы

Во всех горизонтах черноземов (табл. 4) содержание лития более или менее одинаково и пропорционально содержанию калия. Может быть, верхние горизонты (А и В) несколько богаче нижележащих горизонтов. Эта тенденция убывания содержания всех щелочей с глубиной замечается для всех трех исследованных нами черноземных почв. Содержание рубидия в этих почвах наибольшее и строго пропорционально содержанию калия. Отношение Rb/K здесь равно в среднем $3,3 \cdot 10^{-3}$ против $1 \cdot 10^{-2}$ в среднем для магматических пород и кристаллических сланцев. Таким образом ясно, что рубидий теряется при почвообразовательном процессе пропорционально больше, чем калий. Содержание лития в этих почвах ближе к среднему содержанию лития в сланцах или гранитах*.

Таблица 4
Содержание Li, Na, K и Rb в черноземах

№ почвенного образца	Название почвы	Место взятия образца	Горизонт почв	Глубина взятия пробы, см	Среднее содержание в% на сухую почву			
					Li	Na	K	Rb
3	Обыкновен- ный глинистый чернозем	Воронеж- ская область	A ₁	0–5	0,0041	0,55	2,20	0,0076
			A ₂	24–32	—	0,61	2,16	—
			B	80–88	0,0030	0,57	1,77	—
			C	128–144	0,0040	0,64	1,84	—
5	Суглинистый чернозем	Там же	A	0–5		0,20	2,09	0,0089
			B	45–50	0,0046	0,17	2,06	—

* В гранитах и сланцах СССР, согласно Толмачеву и Филиппову, содержание Li достигает величин: в гранитах — 0,006%, в сланцах — 0,008%; между тем Гольдшмидт и Штрок в гранитах и сланцах Германии нашли соответственно 0,013% и 0,0046% Li.

Таблица 4 (окончание)

№ почвенного образца	Название почвы	Место взятия образца	Горизонт почв	Глубина взятия пробы, см	Среднее содержание в% на сухую почву			
					Li	Na	K	Rb
9	Приазовский чернозем	Сальск	A	0–5	0,0038	0,86	2,52	0,0075
			B	40–45	0,0046	0,84	2,38	0,0071
			C	90–95	0,0037	0,86	2,01	0,0057
			D	130–140	0,0041	0,80	2,13	—

Д. Каштановые и сероземные почвы

Нами были исследованы каштановые и сероземные почвы, имеющие явные признаки засоления, а также прикаспийские солонцы и солончаки. Распределение Li и Rb в каштановых и сероземных почвах похоже на распределение их в черноземах. Как в каштановых, так и в сероземных почвах появление натрия не нарушает обычных соотношений между K, Rb и Li.

В солончаках и солонцеватых сероземах содержание рубидия значительно колеблется, что, вероятно, связано с различным содержанием в них калия.

Таблица 5
Содержание Li, Na, K и Rb в каштановых и сероземных почвах

№ и почвенного образца	Название почвы	Место взятия образца	Горизонт почв	Глубина взятия пробы, см	Среднее содержание в% на сухую почву			
					Li	Na	K	Rb
15	Светлокаштановые почвы	Ст. Семичная, Сев. Кавказ	A	0–5	0,0031	1,07	2,22	0,0073
			B	30–35	0,0048	0,94	2,28	0,0063
			C	60–65	0,0036	0,83	1,98	0,0054
			D	111–115	0,0031	1,04	2,19	0,0047
19	Серозем пустынный	г. Буденовск, Сев. Кавказ	A	0–5	0,0023	1,19	1,94	0,0046
			B	65–70	0,0053	1,18	1,78	—
			C	160–170	0,0050	1,21	1,92	—
20	Солонцеватый серозем	Там же	A		—	—	—	0,0027
12	Солончак	Ст. Сальск	A		—	—	—	0,0067
18	То же	Ст. Семичная	A		—	—	—	0,0019

Е. Красноземы

Красноземы содержат наименьшее количество щелочей по сравнению со всеми другими почвами. Это связано с своеобразием латеритного процесса, при котором щелочи теряются в значительных количествах, в первой стадии разрушения пород. Вместе с тем базальты и андезиты, на которых развиты кавказские красноземы, в свою очередь очень бедны литием, калием и рубидием (как вообще все основные породы). В красноземах Li больше, чем Rb.

Таблица 6
Содержание Li, Na, K и Rb в красноземах

№ почвенного образца	Название почвы	Место взятия образца	Горизонт почв	Глубина взятия пробы, см	Среднее содержание в % на сухую почву			
					Li	Na	K	Rb
32	Красноземы	Закавказье	A	0	0,0025	0,08	0,43	0,0005
			B	40–45	0,0013	0,08	0,18	—
			C	90–100	0,0011	0,03	0,18	—
34	Краснозем рододендрового леса	Там же	A	0	0,0014	0,08	0,24	0,0005
			B	40–50	0,0020	0,08	0,18	—

Таблица 7
Содержание рубидия и лития в почвах разных стран

Страна, почва	Содержание Rb,%		Содержание Li,%		Авторы
	минимум и максимум	среднее	минимум и максимум	среднее	
Франция					
Разные почвы	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$ – $2,2 \cdot 10^{-2}$	—	Truchot, 1874
Разные почвы Европы. .	$2 \cdot 10^{-5}$ – $1,9 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	G. Bertrand et D. Bertrand, 1946
США					
Разные почвы	$<1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	Robinson, 1914
То же ...	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Steinkoenig, 1915
Шотландия					
Разные почвы	$1 \text{--} 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-1}$		$3 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-1}$	—	Mitchell, 1944
СССР					
Разные почвы	$1 \cdot 10^{-5}$ – $8,9 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$ – $6,0 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	А.П. Виноградов и Т. Ф. Боровик- Романова, 1946

Краткие выводы

Отношение K/Na в основных зональных почвах близко к трем. К этой же величине приближается отношение калия к натрию и в красноземах (с очень малым абсолютным содержанием щелочей). Исключение составляют, с одной стороны, почвы нашего севера, с другой — почвы нашего юга. Первые содержат в общем много натрия, вследствие образования их на богатых натрием нефелиновых сиенитах или их производных. Вторые — каштановые и сероземные почвы содержат много натрия в результате засоления. Содержание лития колеблется в почвах в узком пределе — от $1 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-3}\%$.

Почвы, образовавшиеся на основных породах, как, например, почвы горной тундры или красноземы, содержат наименьшие количества лития (а также рубидия). Среди исследованных нами почв наибольшие количества лития и рубидия находятся в черноземах. Однако необычно высокие количества лития и рубидия наблюдаются в почвах на гранитах (например, на Урале, в частности на турмалиновых гранитах, на месторождениях лепидолита, сподумена и других минералов лития и рубидия). Как правило, в наших почвах содержание рубидия в 1,5–2 раза выше, чем содержание лития.

Среднее содержание этих элементов для всех исследованных почв составляет: лития — $3 \cdot 10^{-3}\%$ (из 150 определений), рубидия — $6 \cdot 10^{-3}\%$ (из 100 определений). Интересно сравнить содержание этих элементов в почвах с их содержанием в породах (табл. 8).

Таблица 8
Содержание Li, Na, K, Rb в породах, почвах и морской воде
(в %)

Элементы	Изверженные породы	Глинистые осадки	Почвы	Морская вода
Li	0,005	0,005	0,003	0,000015
Na	2,8	1,0	0,8	1,06
K	2,6	2,6	2,2	0,038
Rb	0,03	0,04	0,006	0,00002
Cs	0,001	0,001	<0,001	0,0000002

В табл. 8 обращает на себя внимание большая разница между содержанием рубидия в почвах и породах. Отношение Rb/K для почв = 0,003. Такова же величина их отношения в наземных растениях. Для морских организмов Rb/K выражается величиной ~0,0004, что близко к величине отношения Rb/K для морской воды (0,0005).

Обратимся к распределению щелочей по вертикальным разрезам почв. В черноземах, каштановых почвах (и красноземах) количества калия и рубидия увеличиваются к верхним горизонтам (гор. А). Обратная картина наблюдается для подзолистых почв, серых и бурых лесных почв. В обоих случаях содержания калия и рубидия идут параллельно, что объясняется близостью их свойств, в частности величиной радиусов ионов, способностью изоморфно замещаться. Распределение лития лишь в общих чертах повторяет распределение калия. Чаще в нижних горизонтах лития больше, чем в верхних, что, очевидно, связано с различной степенью разрушения материнского материала почв. Растения, за исключением «литиевой» флоры, содержат лития на 1–2 порядка ниже, чем почвы. Значительная часть лития, вероятно, находится в водных растворах и вымывается из почв (Виноградов, 1947).

Это указывает на большую подвижность лития. Литий, однако, накапливается иногда и в вадозных минералах — глауконите, боратах.

Наконец, несколько слов о содержании цезия в почвах. При спектральных анализах его количества определить не удалось ни разу. Исходя из чувствительности метода можно было считать, что его содержание в почвах не больше $10^{-4}\%$, а отношение Rb/Cs близко к 60.

Литература

1. Бодунков Б. И. и др. (сост.). Из материалов Лаборатории. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1939, т. V.
2. Боровик-Романова Т. Ф. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1946, т. VII
3. Боровик С. А. ДАН, 1942, т. XXXVI, № 6
4. Вернадский В. И. Известия Акад. Наук, СПб., 1910, стр. 1129.
5. Виноградов А. П. Почвоведение, 1947, № 2.
6. Виноградов А. П. Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1947, т. I.
7. Пилипенко П. П. Изв. Ассоциации н.-и. ин-тов при ИМГУ, 1928, т. I, № 3.
8. Толмачев Ю. М. и Филиппов А. М. Сб. к 50-летию акад. В. И. Вернадского, 1936.
9. Bertrand G. et Bertrand D. Comptes Rendus d. Ac. Sci., 223, 1946, 183.
10. Bunsen a. Kirchhoff. Poggend. Arch., 110, 1860, 161.
11. Hirai K. a. Takagi B. Bull. Sci. Fakult. Terkultura, Kjusu, Imp. Univ., 1937, 239.
12. Mitchell R. Proc. Nutrit. Soc., 1, 1944, 183.
13. Pelišek J. Sborník Českoslov. Akad. Zemědělské, 15, 1940, 402.
14. Robinson W. O. Bull. U. S. Departm. of Agric., No 122, 1914.
15. Steinkoenig L. A.J. Ind. a. Engin. Chemistry, 7, 1915, 425.
16. Strock L. W. Nachricht v.d. Gesel. d. Wissensch. zu Göttingen. Math.—Phys. Kl., 1936, 171–204.
17. Thomas W. Soil. Sci., 15, 1923, 1.
18. Truchot P. Comptes Rendus d. Ac. Sci., 78, 1874, 1022.

ХРОМ И ВАНАДИЙ В ПОЧВАХ СОЮЗА*

Указания на нахождение в почвах хрома и ванадия известны давно. Однако систематические исследования начались лишь за последние годы. Наибольшее внимание, естественно, было привлечено к нахождению хрома в почвах, образовавшихся на породах, богатых хромом, ультраосновных магмических породах и, в частности, на серпентинитах. Последние очень широко распространены — огромные массивы их известны и в Балтиморе, Корнуэлле, Богемии, Албании, Андалузии, Тасмании, Родезии, на Кубе, Цейлоне, у нас на Урале и т. д. Где бы они ни встречались, это обычно голые камни с редкой растительностью. Растительность на почвах на серпентинитах подвергается изменению, и здесь образуются вариететы — так называемая серпентинитовая флора. Объяснения этого явления искали в несбалансированности на этих почвах Ca/Mg — значительные количества магния и следы кальция. Но Robinson, Edgington a. Byers** высказали мысль, что влияние этих почв на растительность, возможно, связано со значительным содержанием в них хрома (и никеля). Этот вопрос еще не получил достаточно полного научного разрешения. Но мы должны согласиться, что содержание в почвах на серпентинитах хрома (и никеля), в сотни раз большее, чем в обычных почвах, не может быть безразличным для организмов.

Хорошо известно, что растительность с этих, богатых хромом (и никелем) почв содержит высокие количества хрома (и никеля).

Ванадий очень однообразно распределен в осадочных породах. Но почв богатых ванадием не было отмечено. Вместе с тем, по-видимому, имеются растения, накапливающие ванадий***. Указания на содержание хрома и ванадия в почвах имеются во многих работах****.

Материал для исследования и методы

Подробное описание почвенных образцов имеется в наших более ранних работах (3).

Хром и ванадий определялись в почвах спектральным путем с химическим контролем. При спектральном анализе в качестве источника возбуждения спектра применялась вольтова дуга постоянного тока, со специальными угольными электродами. Каждый образец почвы снимался на одну и ту же пластинку три раза с тремя стандартами. Стандартами для ванадия служили образцы почв, в которых ванадий определялся химическим путем по фосфорно-вольфрамовому методу. При определении хрома готовились образцы почв с определенным содержанием хрома.

Экспозиция — 2 минуты. Спектрограф Цейса Qu-24. Пользовались линиями для ванадия — 4379,2 Å, 4384,7 Å и 4390,0 Å; для хрома — 4254,3 Å, 4274,8 Å, в видимой части спектра.

С помощью микрофотометра определялось отношение интенсивности почернения

* Совместно с Г. Г. Бергман (Почвоведение. 1949. № 10, С. 569–673).

** W. O. Robinson, G. A. Edgington a. Byers H. G. U. S. Dept. of Agric., Techn. Bull., Nio 471, 1935.

*** Например, *Amanita muscaria* всегда содержит много ванадия.

**** Robinson W. O. U. S. Dept. of Agric., Bull. 122, 1914; Slater C. S., Holmes R. S. a. Byers H. G. U. S. Dept. of Agric., Techn. Bull., 552, 1937; Rogers L. H., Gall O. E., Gaddum L. W. a. Barnette R. M. Techn. Bull. Fla Agr. Exp. Sta., No. 341, 1939; Mitchell R. L. J. of the Soc. of Chem. Ind.; LIX, 213, 1940, Proceed. of the Nutrit. Soc., vol. 1, 185, 1944; Bertrand D. Bull. Soc. Chim. de France, 9, 133, 1942; Herrmann R. u. Lederle P. Bodenk. u. Pflanzenern., 28, 211, 1942; Hirai K. a. Tanagi B. Bull. Sci. Facult. Tercultura, Kjusu Imp. Univ., 7, 239, 1937; Guelbenzu M. D., Ruiz A. S. a. Azcona. J. M. L. An. Inst. Edafol., Ecol., Fisiol. Veg., 3, 301, 1944; Thomas W. Soil Sci., 15, 1923; Dingwall A. a. Beans H. T. J. Am. Chem. Soc., vol. 56, p: 1666, 1934.

фона к почернению линий определяемого элемента. Вычерчивалась градуировочная кривая и определялось содержание. Средняя вероятная ошибка $\pm 10\%$.

Результаты определения даны в табл. 1.

Почвы тундры. Отмечается преобладание ванадия над хромом, что, вероятно, связано с более высоким содержанием ванадия, чем хрома в нефелиновых сиенитах. В верхних горизонтах ванадия и хрома больше, чем в нижележащих. В почвах тундры содержание ванадия выше, чем в ряде почв из других зон.

Дерново-подзолистые почвы. Почва на ленточных глинах с более высоким содержанием железа, чем те же почвы на валунах, соответственно содержит во всех горизонтах и относительно больше хрома. Хрома в них, в общем, больше, чем ванадия. Содержание ванадия во всех горизонтах более или менее равномерное. Содержание хрома явно, и отчасти ванадия, увеличивается в горизонте В.

Серые лесные почвы. Здесь, подобно тому, как в вышеуказанных почвах, содержание хрома, а также ванадия, увеличивается в гор. В.

Черноземы. Содержание хрома и ванадия, в общем, выше, чем в других зональных почвах. Верхние горизонты наиболее богаты хромом и ванадием. Хром несколько преобладает над ванадием.

Каштановые почвы и сероземы. Отмечается преобладание хрома.

Красноземы. Несмотря на высокое содержание железа, содержание хрома невысокое. Содержание же ванадия наиболее высокое из всех исследованных нами почв.

Некоторые выводы

В общем, во всех почвах Русской равнины, за исключением почв тундры и красноземов, хром несколько преобладает над ванадием. В среднем в почвах около $1,9 \cdot 10^{-2}\%$ Cr и $1 \cdot 10^{-2}\%$ V, т.е. их количества приближаются к среднему содержанию этих элементов в породах земной коры. Содержание хрома (и ванадия отчасти) в почвенных горизонтах почти без исключения повторяет содержание железа. Повышение содержания железа в гор. В подзолистых и серых лесных почв сопровождается повышением содержания хрома и т.д. Ванадий распределен в почвенных горизонтах более или менее одинаково. В гор. А отмечается повышение содержания обоих металлов. В тех же количествах хром и ванадий находятся и в почвах других стран (табл. 2). Хотя иногда ванадий преобладает над хромом (как это имеет место в почвах США, по данным Робинсона), но, в общем, во всех почвах мира, на основе около 300 данных, хрома содержится в среднем около $1,8 \cdot 10^{-2}\%$, а ванадия около $9 \cdot 10^{-3}\%$. Это относится к нормальным зональным почвам. Почвы на богатых хромом породах, в первую очередь на серпентинитах, содержат хрома значительно больше, например:

Почвы на серпентинитах

Восточная Индия	1,0	Harden, 1891
Южная Африка	$1,5 \cdot 10^{-1}$ – $2,5 \cdot 10^{-1}$	Van d. Walt a. van d. Merwe, 1938
Пенсильвания, США	$1,7 \cdot 10^{-2}$ –5,23	Robinson, Edgington a. Byers, 1935
Чехословакия	0,06–0,21	Pelišek, J. Sborník České Akad. Zemědělské. 14, 1939

Таблица 1
Содержание хрома, ванадия и железа в различных почвах
(в процентах на сухую почву)

Название почвы и № пробы	Место взятия	Горизонт	Глубина взятия в см	Cr	V	Fe
П о ч в ы т у н д р ы						
Подзолисто-гумусо- иллювиальная почва (№ 44)	Кольский полуостров	A _o —A ₁	0–3	—	—	0,59
		A ₂	3–6	2,3·10 ⁻²	8,7·10 ⁻³	3,67
		B	6–25	4,0·10 ⁻³	7·10 ⁻³	2,71
		C	25	5,2·10 ⁻³	7·10 ⁻³	3,53
Торфяно-глеевые почвы (№ 43)	То же	A _o	0–15	4·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	3,62
		A ₁	15–25	—	—	—
		B	25–50	5·10 ⁻⁴	9,3·10 ⁻³	2,17
Горная тундра (№ 42)	» »	A—A ₁	0–25	1·10 ⁻³	1,2·10 ⁻²	2,51
		B	25–45	8,3·10 ⁻³	1,6·10 ⁻²	2,51
		C	45–65	1,9·10 ⁻²	1,2·10 ⁻²	4,37
Д е р н о в о - п о д з о л и с т ы е п о ч в ы						
Дерново- подзолистая почва на ленточных глинах (№ 37)	Ленин- градская обл.	A ₁		1,86·10 ⁻²	8,9·10 ⁻³	2,12
		a ₂		2,95·10 ⁻²	8,3·10 ⁻³	2,30
		B		1,86·10 ⁻²	5,9·10 ⁻³	4,59
Дерново-подзолистая почва на валунах (№ 38)	То же	A ₁		2,9·10 ⁻³	7,2·10 ⁻³	1,33
		A ₂		8,9·10 ⁻²	1·10 ⁻²	3,90
		B		8,4·10 ⁻³	6,9·10 ⁻³	3,90
Средняя дерново- подзолистая почва (легкая, суглинистая) (№ 35)	Московская обл.	A ₁	0–10	1,8·10 ⁻²	7,1·10 ⁻³	1,20
		B ₁	35–45	5,6·10 ⁻³	6,3·10 ⁻³	1,39
		B ₂	55–65	2,9·10 ⁻²	6,9·10 ⁻³	1,59
		C	95–105	2,2·10 ⁻³	5·10 ⁻³	1,97
С е р ы е л е с н ы е п о ч в ы						
Серая лесная почва (№ 61)	Казань	A ₀	0–2	—	—	—
		A ₁ —A ₂	2–22	2,4·10 ⁻²	5,0·10 ⁻³	—
		B ₂ —B ₃	48–95	1·10 ⁻²	5,0·10 ⁻³	—
		C	95–201	3,5·10 ⁻³	5,0·10 ⁻³	—
Серая лесная почва (№ 2)	Тульская обл., Ясная Поляна	A	0–5 (17)	5,7·10 ⁻²	8,7·10 ⁻³	1,59
		A ₁	20–25 (16)	1,4·10 ⁻²	7,6·10 ⁻³	2,08
		B ₁	40–45 (32)	3,1·10 ⁻³	8,3·10 ⁻³	2,81
		B ₂	75–80 (35)	4,4·10 ⁻²	1,1·10 ⁻²	3,53
		C	100–105	2,7·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	3,40

Таблица 1 (окончание)

Название почвы и № пробы	Место взятия	Горизонт	Глубина взятия в см	Cr	V	Fe
Бурая лесная почва (№ 23)	Майкопская обл.	A	0–5 (32)	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	2,34
		B	32–40 (32)	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,99
Черноземы						
Обыкновенный глинистый чернозем (№ 3)	Ст. Таловая, Воронежской области	A ₁	0–5	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	3,11
		A ₂	24–32	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	3,01
		B	(28)	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	2,89
		C	80–88 (56) 128–144	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	3,04
Суглинистый чернозем (№ 5)	То же	A	0–5	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	2,80
		B	(40) 45–50 (44)	$3 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	3,15
Приазовский чернозем (№ 9)	Сальск, Сев. Кавказ	A ₁	0–5	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	3,76
		A ₂	(40)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	3,17
		B	40–45	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2,90
		C	(42) 90–95 (41) 130–140	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	3,40
Каштановые почвы и сероземы						
Светлокаштановые почвы (№ 15)	Ст. Семичная, Сев. Кавказ	A ₁	0–5	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	2,60
		A ₂	(17)	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	3,65
		B	30–35	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	2,65
		C	(23) 60–65 (63) 110–115 (107)	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	3,12
Серозем пустынный (№ 19)	г. Буден- новск (Прикумск)	A	0–5	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	1,53
		B	(63)	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,94
		C	65–70 (62) 160–170 (70)	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	2,40
Красноземы						
Краснозем Батумского ботанического сада (№ 32)	Батуми	A	0—	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	6,84
		B	40–45	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	7,07
		C	90–100	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	9,32
Краснозем рододендрового леса (№ 34)	» »	A	0—	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	8,88
		B	40–50	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	10,39

Ни характер соединений хрома и ванадия (особенно в гумусовом горизонте почв) в почвах, ни их подвижность не изучены вовсе, и изучение их является задачей на

ближайшее будущее. Наблюдались в почвах водорастворимые соединения хрома, особенно в почвах на серпентинитах.

Таблица 2
Содержание хрома и ванадия в почвах разных стран
(в процентах)

Страна и число образцов	Min.— max. содержания Cr	Среднее, Cr	Min.— max. содержания V	Среднее, V	Автор
США					
Разные почвы (26)	$1,5 \cdot 10^{-3}$ – $1,7 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Robinson; 1914
Разных штатов (50)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $3,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – $2,7 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	Slater, Holmes a. Byers, 1937
Флорида (60)	$1 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$	$(2 \cdot 10^{-3})$	Rogers, Gall, Gaddum a. Barnette, 1939*
Великобритания					
Шотландия (10)	$1,5 \cdot 10^{-2}$ – $3,1 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$		Mitchell, 1940, 1940–1941
Франция					
Разные почвы (20)	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$ – $6,8 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Bertrand, 1942
Испания					
Разные почвы	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$		Guelbenzu, Ruiz a. Azcona, 1944
Германия					
Разные почвы (23)	$7,3 \cdot 10^{-3}$ – $1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	—	—	Hermann u. Lederle, 1942
Япония					
Разные почвы (61)			$1 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Hirai a. Takagi, 1937; Hirai, 1937
СССР					
Разные почвы Русской равнины (52)	$5 \cdot 10^{-4}$ – $7,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$ – $2,6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	А.П. Виноградов и Г. Г. Бергман, 1946

* Спектральные ориентировочные данные.

Лаборатория геохимических проблем
имени В. И. Вернадского АН СССР

Литература

1. Боровик С. А. ДАН, 36, 1942, 6.
2. Виноградов А. П. ДАН, № 10, 249, 1931.
3. Виноградов А. П. Почвоведение, 1947, № 2, 82.
4. Виноградов А. П. Почвоведение, 1948, № 1, 73.

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ*

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение почвенного покрова с геохимической точки зрения было впервые начато академиком В. И. Вернадским еще в 1911 г. При этом он обратил особое внимание на необходимость геохимического изучения редких и рассеянных химических элементов в почвах.

Редкими химическими элементами совершенно условно называют те, общее количество которых в земной коре очень мало, и они встречаются, как правило, в малых количествах в породах и минералах в качестве изоморфной подмеси, редко образуя собственные минералы. Химические элементы, подобные Ti, Zr и др., содержание которых в породах довольно заметно и которые образуют многочисленные собственные минералы, часто называют малыми элементами.

Редкие элементы, встречающиеся в малых количествах, — например, J, Ra, независимо от характера породы, называют еще рассеянными химическими элементами.

В 1935 г. в докладе Третьему Международному конгрессу почвоведов в Оксфорде «Биогенная миграция редких химических элементов» (см. «Труды Международной ассоциации почвоведов», Советская секция, М., 1935, резюме) автор настоящей книги изложил основные задачи, которые возникли в этой пограничной области почвоведения и геохимии. Им была поставлена общая задача выявления закономерностей распространения, распределения, сочетания и миграции так называемых редких элементов в почвах.

Почвы в природной системе порода — почва — водные растворы — организмы представляют исключительно важное звено, и поэтому геохимическое их изучение в связи с разными типами почвообразовательных процессов может внести много нового непосредственно в почвоведение. Вместе с тем с каждым годом все более определено выявляется важное биологическое значение редких элементов и, в частности, в почвоведении. Достаточно вспомнить, что, помимо точно выясненной физиологической функции ряда редких элементов, из организмов, их тканей и органов был выделен ряд так называемых акцессорных веществ — витаминов, гормонов, ферментов — часто в кристаллическом виде, содержащих в своем составе тот или иной химический элемент, например, карбонангидразы с Zn, гемокуприн с Cu, гормон щитовидной железы с J, противоязвенное вещество печени, так называемый витамин B₁₂, с Co, оксидазы с Mn, ксантиноксидаза, содержащая Mo, V в пигменте крови асцидий и т. д. Была, наконец, понята огромная роль рассеянных элементов в жизни растительного покрова, животных и человека. Обнаружилось, что хорошие урожаи, здоровье человека и домашних животных тесно связаны с нахождением в почвах ряда элементов. В свое время автор обратил внимание на существование зависимости между биогеохимическими провинциями и эндемиями, особенно резко сказывающейся в областях с недостатком или избытком отдельных

* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах // М. Изд — во АН СССР. 1950, 278 с. рис., табл. Библиогр.: С. 258–276. (Труд удостоен Сталинской премии I-ой степени в 1951 г.)

То же. Пекин: Б. и., 1954. 302 с. На кит. яз. Библиогр.: 280–302.

Geochemie seltener und nur in Spuren vorhanden chemischer Elemente im Boden. // Berlin. Akad. Verlag, 1954. 250 S. На нем. яз. Tab, Bibliogr. S.217–237.

Печатается по тексту издания: Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах // 2-ое изд., доп. М.: Изд — во АН СССР, 1957. 238 с. рис. табл. Библиогр.: С. 219–235.

То же. // USA. Translated from Russian. Copyright 1959 by Consultants Bureau Inc., New York Book Division. 229 W. 17-th St., New York 11, N.Y.

химических элементов в почвах, в среде. Поэтому наши исследования представляют существенный интерес и в той области знания, которую я называю х и м и ч е с к о й э к о л о г и е й .

Далее наш опыт показал, что по содержанию в растениях и почвах отдельных химических элементов и, в частности, редких можно вести поиски и разведку месторождений. Этот биогеохимический метод поисков руды в настоящее время получил широкое распространение.

Наконец, не подлежит сомнению, что геохимическое изучение основной среды жизни — почв — продвигает нас вперед по пути более глубокого познания эволюции флор и фаун далекого прошлого, если признавать, что биогеохимические провинции являлись этапами на пути их развития.

Излагаемые здесь результаты исследований почв рассматриваются автором лишь как введение в учение о биогеохимических провинциях, изложение которого подготовлено к печати.

В настоящей работе сведены все результаты наших работ по изучению распределения редких и рассеянных элементов в зональных почвах Восточно-Европейской равнины, которое было экспериментально начато перед Великой Отечественной войной и закончено лишь теперь. Частично результаты были опубликованы автором и его сотрудниками за последние годы.

Было изучено более 20 полных почвенных разрезов из разных почвенных зон Восточно-Европейской равнины. Изучался каждый отдельный почвенный горизонт (представлен их общий состав — содержание Ca, Mg, Na, K, Al, Si, P, S, Cl, C, N и т.д.).

Из редких и рассеянных элементов были изучены Br, F, J, As, Se, (Te), Li, Rb, Cs, редкоземельные элементы (TR), Y, Zr, (Hf), Cd, Ra, Io, Th, U и ряд других элементов, встречающихся нормально в почвах в очень малых количествах, а именно Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, (Sn), Mo, W и др.

Распределение этих элементов в разных почвах сопоставлено с имевшимися литературными данными. Излагаются обнаружившиеся геохимические закономерности.

Образцы почв были собраны во время экспедиционных поездок сотрудниками ГЕОХИ АН СССР под руководством почвоведов, которыми составлены и описания почвенных разрезов.

В сборах материала участвовали Н. Ф. Левыкин, Д. П. Малюга, К. П. Флоренский.

Большую помощь в отборе и определении образцов почв оказали И. В. Тюрин, И. П. Новопокровский, Кавалеридзе и почвоведы Кольской базы АН СССР, которым я и приношу благодарность.

Наконец, я должен выразить благодарность старшему лаборанту Е. Б. Евдокимовой, которая с исключительной добросовестностью и аккуратностью оказывала мне помощь при подготовке почв к анализам и при производстве анализов.

Следует думать, что почвоведы, агрохимики, животноводы, которые встанут на путь тщательного изучения биологической роли редких и рассеянных элементов в почве, их влияния на развитие различных растительных и животных форм в разных естественноисторических условиях, внесут ценный вклад в решение грандиозных задач преобразования природы нашей Родины.

2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

Здесь дается краткое изложение методов, которыми мы пользовались при изучении состава почв. Подробное их изложение имеется в отдельных работах автора и его сотрудников.

Как общее замечание можно сказать, что в настоящее время приобрел особенное

значение метод меченых атомов, а также активационный анализ.

Из образца почвы (обычно около 1 кг) отбиралась средняя проба (для двух или более параллельных определений). Почва высушивалась при 105 °С и, если было нужно, измельчалась. Все приводимые ниже данные получены путем указанной обработки образцов почв.

Бор. Определения бора велись по детально разработанному в лаборатории варианту борнометилового метода. Около 5 г почвы сплавлялось с Na_2CO_3 . Затем из сернокислого раствора отгонялся борнометиловый эфир. Борная кислота титровалась гидратом окиси бария в строго определенных условиях (С. И. Синякова, 1939). В настоящее время бор определяется по поглощению нейтронов.

Фтор определялся колориметрически с ализарином-S после сплавления почвы и отгонки фтора в специальном приборе (А. П. Виноградов, 1937; В. В. Данилова, 1944).

Бром. Для определения брома почвы обрабатывались соляной кислотой и затем щелочью. Остаток сплавлялся с содой. Из соединенных растворов бром определялся двумя методами: 1) окислением Br^- до BrO_3^- гипохлоритом, разрушением избытка последнего и титрованием (иодометрия) и 2) извлечением бромидов (и иодидов) спиртом и далее, как в предыдущем случае. После непосредственного определения иода он вычитался из суммы $\text{Br} + \text{I}$ (Л. С. Селиванов, 1946, и ранее).

Иод. После сплавления почвы с Na_2CO_3 и многократного извлечения спиртом иодидов последние окислялись бромной водой до JO_3^- и титровались тиосульфатом в присутствии КJ (А. П. Виноградов, 1939; М. А. Драгомирова, 1944).

Мышьяк. Из 5–10 г почвы, окисленной смесью $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O}_2$, отгонялся бромид мышьяка. Далее бромид разрушался азотной кислотой, и мышьяковая кислота определялась колориметрически по молибдатному методу.

Селен. 50 г почвы разрушались и окислялись смесью $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O}_2$, после чего в приборе отгонялся SeBr_4 . Далее колориметрировалась взвесь красного элементарного селена. Чувствительность метода до 1 мкг.

Литий, рубидий и цезий. Определение велось спектральным путем по линиям 7800,23 и 7947,68 Å для Rb и по линии 6707,9 Å для Li. Определения делались как после извлечения суммы щелочей, так и непосредственно в почве (Т. Ф. Боровик-Романова, 1946, 1949, 1956).

Стронций и барий. Определение велось спектральным путем либо непосредственно в почвах, либо в осадках CaO (Sr) по линии 3464,57 Å для Sr и по линии 4934,086 Å для Ba (Т. Ф. Боровик-Романова, 1946, 1956).

Редкоземельные элементы и иттрий. После выделения суммы редкоземельных элементов из почвы анализ проводился рентгеноспектральным методом (Э. Е. Вайнштейн, 1957).

Титан определялся двумя методами: после сплавления почвы и перевода Ti в сернокислый раствор колориметрически с H_2O_2 или тимолом (Ш. Е. Каминская, 1941).

Цирконий (и гафний) определялся спектральным путем по линиям 3438 Å и 2571,4 Å.

Ванадий определялся по методу автора — колориметрически с ванадий-фосфорновольфрамовым комплексом и спектрально по линиям 4379,2; 4384,7 и 4390,0 Å (А. П. Виноградов, 1935).

Хром определялся спектрально по линиям 4254,3 и 2677,159 Å. Точность определения $\pm 15\%$ (Ю. И. Беляев и Л. И. Павленко, 1954).

Марганец определялся обычным колориметрическим методом, после окисления Mn^{2+} персульфатом аммония в присутствии Ag^+ .

Никель и кобальт. Навески почвы в 2 или 3 г обрабатывались царской водкой. Силикатный остаток сплавлялся с Na_2CO_3 ; Ni^{2+} и Co^{2+} осаждались в виде рубеоантов (вместе с Cu^{2+}). После разделения Ni и Co производилось полярографическое определение (Д. П. Малюга, 1943).

Медь определялась в виде роданид-пиридинового комплекса в хлороформе, колориметрически, а также спектрально и полярографически (А. П. Виноградов, 1940; Д. П. Малюга, 1943).

Цинк и кадмий. Определения велись по известному дитизиновому методу, после разрушения почвы серной и фтористоводородной кислотами и перевода остатка в раствор (Г. Г. Бергман, 1950).

Свинец. Почвы разрушались сплавлением; свинец переводился в раствор, выделялся и полярографировался (С. И. Синякова, 1944).

Молибден. После сплавления почвы со щелочью и извлечения молибдата водной молибден определялся колориметрически в виде роданистого комплекса молибдена (Х. Г. Виноградова, 1943, и подробно 1949).

Радиоактивные элементы определялись: уран — люминесцентным анализом и по UX_2 ; торий — по Tn и химическим путем — колориметрически (см. изложение методов В. И. Баранова, 1956).

Бериллий, скандий, галлий, индий, таллий, вольфрам определялись спектральным путем. Для ниобия, тантала, германия, олова, сурьмы, рения, ртути, висмута методы определения указаны в соответствующих разделах книги.

3. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Распределение редких и рассеянных элементов в осадочных породах связано не только с процессом формирования осадков и образованием осадочных горных пород, но в значительной мере предопределяется характером первичных магматогенных, или плутоногенных горных пород, послуживших источником образования осадочной породы.

Содержание редких и рассеянных элементов в магматогенных горных породах зависит в свою очередь от типа пород.

Исключительное значение в смысле распределения редких элементов в кристаллических решетках минералов горных пород имеют размеры радиусов их ионов.

Ультраосновные породы (перидотиты, дуниты) и основные породы (габбро, базальты) содержат в повышенных количествах все элементы переходной группы, так называемого «железного семейства», — от скандия до никеля (и примыкающие к этому ряду Менделеевской системы Cu и Zn). При значительных различиях в химических свойствах эти элементы имеют близкие между собой размеры ионных радиусов (табл. 1). Содержание этих элементов резко уменьшается при переходе к кислым породам — гранитам.

Кислые породы содержат в повышенном количестве более значительный ряд других редких элементов, с различными химическими свойствами и различными размерами ионных радиусов (см. табл. 1). Их содержание в породах резко падает в направлении к более основным породам.

Таблица 1
Ионные радиусы редких элементов (Å)

Концентрирующиеся в основных и ультраосновных породах		Концентрирующиеся в кислых породах	
			(Ca ²⁺ 1.06)
Ti ⁴⁺	0,64	Be ²⁺	0,34
V ³⁺	0,65	(Si ⁴⁺	0,39)
Cr ³⁺	0,64	Ce ⁴⁺	0,41
(Mg ²⁺	0,78)	Mo ⁴⁺	0,68
Ni ²⁺	0,78	W ⁴⁺	0,68
Cu ²⁺	0,83	Nb ⁵⁺	0,69
Co ²⁺	0,82	Ta ⁵⁺	0,69
(Fe ²⁺	0,83)	Sn ⁴⁺	0,74
Zn ²⁺	0,83	Li ⁺	0,78
Sc ³⁺	0,83	Zr ⁴⁺	0,87
		Hf ⁴⁺	0,87
			Y ³⁺ 1.06
			U ⁴⁺ 1.05
			Th ⁴⁺ 1.10
			TR ³⁺ 1.10
			Sr ²⁺ 1.27
			Pb ²⁺ 1.32
			(K ⁺ 1.33)
			Ba ²⁺ 1.43
			Rb ⁺ 1.49
			Tl ⁺ 1.49
			Cs ⁺ 1.65

Но источником редких элементов в осадочных породах могут быть также и месторождения, руды — Bi, Sb, Pb и др. — и, наконец, осадочные породы могут концентрировать редкие и рассеянные элементы из дымов вулканов, фумарол и т. п., например, бор, фтор.

Редкие и рассеянные элементы находятся в породах в виде разнообразных соединений. Некоторые из них встречаются и в самородном виде, подобно Au, Hg, S, Te и др.

В самородном состоянии встречаются те из элементов, потенциал выделения которых из водных растворов более положителен, чем у водорода*, как это видно из следующих данных (E_0 в вольтах, при 25°C):

Se — 0,40	}	Образование самородных металлов и металлоидов
Co — 0,28		
Ni — 0,25		
Sn — 0,14		
Pb — 0,13		
H — 0		
S + 0,14		
Bi + 0,32		
Cu + 0,521		
Ag + 0,799		
Hg + 0,789		
Pd + 0,98		
Pt + 1,2		
Au + 1.68		

Помимо самородных платины, золота и т. д., имеющих высокие окислительные потенциалы, встречаются в самородном состоянии и другие элементы, имеющие

* Т. е. окислительный потенциал, при котором происходят потери электронов и превращение металлов в ионы, весьма высок. У элементов, имеющих окислительный потенциал ниже водородного электрода, невозможен разряд ионов в водный раствор.

по сравнению с водородом отрицательные окислительные потенциалы. Это как мы увидим, возможно, в щелочных условиях, при высоком pH среды.

Все разнообразие осадков (и осадочных пород) как по образованию, так и по составу может быть сведено в известной степени к нескольким главным типам, а именно:

1. Пески и песчаники (аркозовые, кварцевые и др.) из твердых пород и минералов. Это конечные продукты разрушения пород, конечные продукты метаморфизма. Например, TiO_2 , ZrO_2 и др.

2. Продукты гидролиза алюмосиликатов — глинистые породы, содержащие многочисленные «глинные» минералы разного состава в зависимости от характера разрушенной горной породы и глубины выветривания алюмосиликатов, в конечном счете до образования свободных окислов $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, например, при латеритном процессе в тропиках, субтропиках, в подзолистой зоне и частично в почвах других зон (образование ортштейновых горизонтов). Гидролизаты содержат повышенное количество Be, Ga, Ti, Zr, Nb, Ta и др.

3. Окиси и гидроокиси Fe^{3+} , Mn^{3+} , Al^{3+} и др. Выпадение $Fe(OH)_3$ ведет к образованию ортштейновых горизонтов почв, болотных и других железных руд.

В этом процессе интересно отметить селективный захват гидроокисью железа и кремнекислотой ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{3+} , VO_4^{3-} , PO_4^{3-} и др., а при осаждении окисей и гидроокисей трех- и четырехвалентного марганца — захват Ba^{2+} , Ra^{2+} , Mo^{VI} , Co^{3+} .

4. Карбонаты, фосфаты, сульфаты. Карбонаты разного генезиса, соосаждают Mg, Sr, Pb, Mn; фосфаты концентрируют TR*, Zn, Cd, F. Сульфаты соосаждают Ba, Sr и др.

5. Соли. Галогенез — садка солей в бассейнах морского типа вдоль берегов теплых морей, в бессточных областях, в полупустынях с хлоридным, бромным, борным, нитратным засолением пород и почв.

6. Накопление органического вещества в виде гумуса почв, торфа, детрита, морского и других илов, сапропелей, битумов, углей. Возникновение в связи с этим метана и H_2S (и сульфидов тяжелых металлов).

Таким образом, знание состава пород или руды, из которых образовались осадки и осадочные породы, дает известную ориентацию относительно возможного распределения в последних редких элементов. Близость химических свойств, в частности, размеров радиусов ионов данных элементов, обуславливает в известной мере, как увидим ниже, их совместную историю и в условиях водных растворов в биосфере.

В этом смысле представляют интерес пары ионов элементов, близких по физико-химическим свойствам, например, K/Rb, Ca/Sr, Co/Ni, Zn/Cd, Br/Cl, Zr/Hf, Nb/Ta и многих других (соседних в ряду или в группе Менделеевской системы). Можно показать, что геохимических процессов, нарушающих некоторые численные отношения в породах, минералах, в природных растворах для этих пар элементов значительно меньше, чем для любой другой произвольно выбранной пары.

Поэтому исключительное значение для понимания процесса (например, генезиса почв) имеет точное знание отношений между парами данных элементов: чем меньше число физико-химических процессов, способных в условиях земной коры (в частности, в почвах) нарушать некоторые нормальные отношения для данной пары химических элементов, тем более надежными будут наши выводы, основанные на изучении нарушений этих отношений. Далее мы используем данные об отношениях между парами элементов при рассмотрении распределений редких элементов в разных почвах.

Материал, образующийся из осадочных пород в результате разрушения, выветривания и дифференциации, закономерным образом отражает состав первичных

* TR обозначает везде сумму редкоземельных элементов.

пород в отношении содержания, распределения и сочетания редких элементов. Почвы в свою очередь, как мы увидим ниже, также наследуют геохимические черты исходного материнского материала.

Но породы, являющиеся материнским материалом почв, в процессе почвообразования под влиянием разнообразных факторов подвергаются глубокому изменению. Изменения наблюдаются в содержании и распределении в почвенном профиле и редких элементов.

Степень влияния различных типов почвообразовательного процесса на материнский почвообразующий субстрат, на породу, в смысле изменения распределения и сочетания редких химических элементов — один из тех вопросов, которые мы намерены осветить в настоящей работе.

Факторы почвообразования известны, их роль в процессе эволюции почв систематически изучается, поэтому нет основания здесь подробно останавливаться на этих вопросах. Мы лишь кратко остановимся на той их части, которая необходима для понимания геохимии редких элементов в почвах. Мы имеем в виду, во-первых, факторы, создающие различные механические свойства почв, прежде всего образование тонких фракций — коллоидов почв; во-вторых, роль воды во всех ее проявлениях; далее, роль газов атмосферы — углекислоты и кислорода — в миграции отдельных редких элементов в почвах; наконец, роль в тех же отношениях живых организмов и органического вещества почв.

Механические свойства почв создаются комплексом действующих факторов. Нас сейчас интересуют даже не сами эти факторы, а главным образом результирующие их действия — образование различных механических фракций в почвах и особенно наиболее мелкой глинистой ($\leq 0,02$ мм), так называемой коллоидной фракции. С ней главным образом связаны и обменно-сорбционные свойства почв. Благодаря большой внутренней поверхности этих коллоидов в почвах на ней обменно сорбируется значительное количество ионов из почвенных растворов.

Сорбционная способность почв в отношении разных ионов различна. Она лучше изучена по отношению к катионам, чем к анионам. Она тем выше, чем выше pH раствора, и тем больше, чем больше концентрация катиона. Но для нас не менее важно отметить зависимость сорбционных свойств почв от природы катиона (и, очевидно, аниона). Многочисленные опыты показали, что щелочноземельные металлы сорбируются сильнее, чем щелочные, и поэтому последние вытесняются первыми из коллоидов почв, и что сорбируемость в их рядах растёт от более легкого катиона к более тяжелому. Общеизвестно, например, что К удерживается благодаря этому эффекту в почвах, а Na сбрасывается почти весь в морскую воду. Rb и далее Cs еще энергичнее сорбируются на почвенных коллоидах. Таким образом, сорбционные свойства почв могут сильно отразиться на поведении редких элементов в них.

С водой, поступающей в почвы и содержащейся в них, связано все разнообразие поведения элементов, в том числе и редких.

Наличие классификаций почв, построенных на показателях их водного режима (и температуры), служит прекрасной иллюстрацией значения этих факторов в физико-химических процессах, происходящих в почвах.

Основной путь миграции химических элементов в почвах — почвенные растворы. Их состав плохо изучен, но он должен быть близок к составу воды рек, дренирующих данный почвенный комплекс.

Отношения между ионами отдельных химических элементов и молекулами воды зависят от размеров иона, его радиуса и силы электростатического поля на поверхности данного иона — его заряда, т.е. чем меньше расстояние между центрами иона и молекулы воды и чем больше электростатический заряд иона, тем прочнее эта связь, и наоборот.

Картледж сопоставил связь между ионами химических соединений и воды с так называемым ионным потенциалом.

$$\frac{Z(\text{заряд иона})}{Ri(\text{радиус иона})}$$

Действительно, ионы с низким ионным потенциалом (рис. 7) (т.е. с большим ионным радиусом, малым зарядом) — щелочи, щелочноземельные элементы и другие — содержатся в виде истинных растворов и перемещаются вместе с водой. Только в процессе испарения воды они собираются в осадках, выкристаллизовываются. Ионы, имеющие средние значения ионного потенциала, входят в более тесные взаимоотношения с молекулами воды — гидроксилами, вызывая процесс гидролиза и выпадения этих гидратных соединений из воды.

Наконец, ионы с наиболее высоким ионным потенциалом вступают в еще более прочные соединения с H_2O и O_2 , образуя кислоты, ионорастворимые в воде. Это анионы $Cr_2O_7^{2-}$, SeO_4^{2-} , катион UO_2^{2+} и др. Отношение Z/Ri — дает представление не только о поведении данного химического вещества Ri в воде, но, как увидим ниже, указывает на его способность сорбироваться при определенных условиях.

Огромную роль в миграции редких элементов в почвах играет другое свойство водных растворов — величина концентрации водородного иона. Кислотность подзолистых, черноземных и других нормальных почв обычно колеблется в пределах 5–7 единиц pH. Известны кислые почвы до $pH \sim 2$ и щелочные — до $pH \sim 11$. Поэтому представляют интерес те значения pH (равно как и те произведения растворимости), при которых редкие элементы образуют, например, плохо растворимые гидроокиси (табл. 2).

Таблица 2
pH начала выпадения гидроокисей редких элементов
и произведения растворимости гидроокисей

Гидроокись	pH	Произведение растворимости	Гидроокись	pH	Произведение растворимости
Ag (OH)	—	$1,5 \cdot 10^{-8}$	Sc (OH) ₃	4,9	$1 \cdot 10^{-38}$
Ge (OH) ₄	—	$1 \cdot 10^+$	Hf (OH) ₄	—	$1 \cdot 10^{-25}$
Cd (OH) ₂	8	$2,4 \cdot 10^{-13}$	Cr (OH) ₃	4,6	$6,3 \cdot 10^{-31}$
La (OH) ₃	8	$1 \cdot 10^{-20}$	Bi (OH) ₃	4,5	$3,3 \cdot 10^{-31}$
Mn (OH) ₂	7,9	$4 \cdot 10^{-14}$	UO ₂ (OH) ₂	4,2	$2 \cdot 10^5$
Pb (OH) ₄	7,2	$2,8 \cdot 10^{-16}$	Tb (OH) ₄	3,6	$1 \cdot 10^{-50}$
Co (OH) ₂	7,2	$2 \cdot 10^{-16}$	In (OH) ₃	3,7	?
Nd (OH) ₃	7,0	?	Sn (OH) ₂	3,0	$5 \cdot 10^{-26}$
Zn (OH) ₂	6,8	$4 \cdot 10^{-16}$	Ga (OH) ₄	2,6	$5 \cdot 10^{-37}$
Ni (OH) ₂	6,7	$1,6 \cdot 10^{-14}$	Zr (OH) ₄	1,8	$8 \cdot 10^{-52}$
Y (OH) ₃	6,7	$1 \cdot 10^{-24}$	Ti (OH) ₄	1,6	$1 \cdot 10^{-30}$
Be (OH) ₂	5,7	$2,7 \cdot 10^{-19}$	Sb (OH) ₃	0,9	$4 \cdot 10^{-42}$
Cu (OH) ₂	5,5	$5,6 \cdot 10^{-20}$	NbO ₂ OH	0,4	?

Табличные данные позволяют представить последовательность выделения или растворения гидратов ряда химических элементов. pH почвенных растворов таким

образом ограничивают подвижность определенных элементов. Достаточно вспомнить, что такое обычное мероприятие в агротехнике, как известкование почв, резко нарушает поведение ряда редких элементов, например, Mn, Ni, Co и др. и делает их недоступными для растений. Наоборот, известкование вызывает подвижность MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , что не безвредно для животных.

В магматических породах и их минералах редкие элементы в главной массе находятся в формах низших валентностей. При разрушении этих пород V^{3+} , U^{4+} , As^{3+} , Mn^{2+} и др. окисляются и переходят в высшую валентность.

Почвы находятся постоянно под действием O_2 и CO_2 атмосферы и жизненных процессов. Напряжение кислорода в почве определяет окислительно-восстановительный потенциал веществ или систем веществ, находящихся в почве.

Окислительно-восстановительный потенциал, как известно, равен

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \lg \frac{C_{\text{окисл.}}}{C_{\text{восст.}}}$$

и зависит от величины pH раствора

$$E = E_0 + 58 \lg \frac{K_1}{K_2 K_w} + 58 \lg C_{\text{H}}$$

Таким образом, окисление или восстановление сдвигает природное окислительно-восстановительное равновесие той или иной системы веществ в ту или другую сторону. Это имеет исключительное значение в смысле ограничения или расширения подвижности, или миграции ионов. Напомним примеры равновесия: $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$. Двухвалентное железо достаточно растворимо; Fe^{3+} чрезвычайно мало ионорастворимо в обычных почвенных условиях и т.д. Для катионов, как правило, более растворима и, следовательно, более подвижна низковалентная форма — Fe^{2+} , Mn^{2+} , — чем высоковалентная — Fe^{3+} , Mn^{4+} и др. Для анионов более растворимы и более подвижны формы высоковалентные — U^{VI} , V^{V} , Mo^{VI} , Cr^{VI} и т.д., — чем низковалентные — U^{IV} , Mo^{IV} , Cr^{III} и т.д.

Таблица 3
Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых пар ионов

Система	Величина потенциала, в	Система	Величина потенциала, в
$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{TiO}^{2+}$	— 0,1	$\text{TeO}_2 \rightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6$	— 1,02
$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$	— 0,15	$\text{H}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \text{SeO}_4^{2-}$	— 1,15
$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	— 0,153	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$	— 1,23
$\text{U}^{4+} \rightarrow \text{UO}_2^{2+}$	— 0,334	$\text{Ti}^+ \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	— 1,25
$\text{V}^{3+} \rightarrow \text{VO}^{2+}$	— 0,360	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$	— 1,33
$\text{HAsO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$	— 0,559	$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$	— 1,61
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	— 0,771	$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$	— 1,82

В табл. 3 приведены лишь некоторые пары ионов и их окислительно-восстановительные потенциалы **, величина которых весьма различна. Поэтому геохимическая история близких по другим свойствам ионов, например, S, Se, Te или Fe, Mn

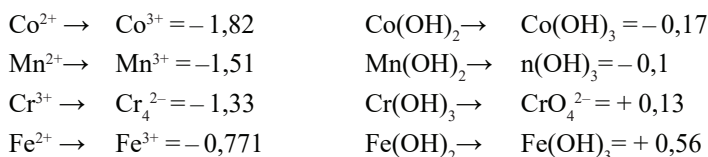
* Обозначения V^{VI} , V^{V} и другие без знака заряда условно показывают валентность элемента в соединении.

** Для pH < 6; кислая зона.

и др., оказалась различной именно вследствие разной величины их окислительно-восстановительных потенциалов. Именно pH и окислительно-восстановительный потенциал среды обуславливают образование в почвах и подпочвах определенных ассоциаций минералов — например, минералов зоны окисления, окиси железа и других, либо образования сульфидов Fe, Pb, Cu, Zn и др.

Как видно из таблицы, каждая окислительно-восстановительная система является окислительной по отношению к более электроотрицательной и восстановительной по отношению к более электроположительной.

Как мы уже говорили, при высоком pH (в щелочной зоне) окислительный потенциал понижается, т. е. окисление идет быстрее. Это очень важно заметить в связи с известным фактом быстрого окисления твердых гидратов металлов (а не в растворе), наблюдающимся и в природных условиях. Гидроокиси же, естественно, могут образоваться лишь при высоком pH. Окислительные потенциалы ионов и твердых осадков совершенно различны, например:



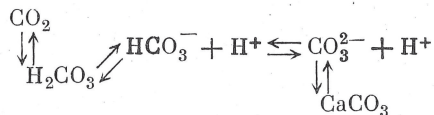
т. е. легче окислить $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, чем ион Fe^{2+} до Fe^{3+} , и т. д.

Необходимо отметить, что общий окислительно-восстановительный потенциал почв, обычно измеряемый и имеющий сравнительное значение, — сложное явление, результирующее многих сопряженных окислительно-восстановительных систем, и поэтому окислительный потенциал почв может быть измерен, но не может быть выведен теоретически.

Различные почвы характеризуются различными окислительными условиями. Жаркие пустыни с нитратами — область наиболее высоких окислительных условий, тогда как болотные, торфяные почвы, при наличии высокой влажности — область восстановительных условий.

Кислород атмосферы проникает в почвы и подпочвы обычно до грунтовых вод; ниже лежит область с меньшим напряжением кислорода.

Углекислый газ, хотя и находится в атмосфере и в почвенном воздухе в значительно меньшем количестве, чем O_2 , также играет немаловажную роль в поведении в почве редких элементов. В почвенном воздухе содержание CO_2 значительно выше, чем в атмосфере. В зависимости от характера почв, сезона, времени дня и т. д. количество CO_2 в почве и почвенных растворах меняется. Почвенные растворы благодаря растворению CO_2 образуют карбонатно-бикарбонатную буферную систему.



С другой стороны, хорошо известна способность многих металлов (Ca, Sr, Ba, Pb, Fe, U и другие тяжелые металлы) образовывать бикарбонаты или комплексные соединения с CO_2 . Одним словом, избыток CO_2 повышает растворимость их карбонатов. Поэтому CO_2 в почве играет важную роль в мобилизации и растворении плохо растворимых при иных условиях веществ и, с другой стороны, способствует передвижению и выносу этих ионов с почвенными растворами.

Уменьшение парциального давления CO_2 в природном растворе приводит к сдвигу карбонат-бикарбонатного равновесия, разложению бикарбонатов и выпадению

простых карбонатов из растворов (Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и т.п.) вследствие их меньшей растворимости.

Роль организмов в почвообразовательном процессе общеизвестна. В состав тел организмов входят все стойкие и все радиоактивные химические элементы, все их изотопы. Главную массу тел всех организмов составляют прежде всего все те химические элементы, которые образуют либо подвижные газы, либо соединения, легко растворимые в воде. Все остальные химические элементы (образующие труднорастворимые соединения в условиях биосферы) в общем входят в состав тел организмов в количествах, пропорциональных их нахождению в водорастворимой форме в биосфере, почвах, причем интересно, что для организмов, как правило, более доступны (и они переносят их в больших концентрациях) катионы металлов в низшей валентности, а анионы — в формах с высшей валентностью, т.е. Fe^{2+} , Mn^{2+} , а не Fe^{3+} , Mn^{3+} и SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , а не SO_3^{2-} , PO_3^- , SeO_3^{2-} и т.д.

Можно было бы привести еще наметившиеся закономерности в этом отношении, но это выходит за рамки нашей задачи.

Организмы, особенно растительные, совершают работу по мобилизации многих веществ — их извлечению и растворению, в том числе соединений редких элементов. Особенно замечательна работа организмов — концентраторов Zn, Mn, Li, Cu, Se и т.д. Вследствие огромной скорости размножения одноклеточных и других низших организмов этот обмен совершается со значительной силой. Поэтому микрофлора почв играет исключительную роль в миграции редких элементов в почвах.

Не меньший эффект вызывает в геохимии редких элементов в почвах органическое вещество почв — так называемый почвенный гумус, образующийся за счет разложения погибших, преимущественно растительных организмов, опада листьев и хвои. Почвенный гумус — сложное органическое тело, химическая природа которого до конца не изучена. Вместе с гумусом в почвах находится ряд более простых органических веществ, например, органические кислоты — лимонная, щавелевая, яблочная и другие, амины и т.п. Они дают с ионами некоторых тяжелых металлов легко растворимые комплексные соединения.

Уже опад листьев и хвои вносит в почву целую гамму редких и рассеянных элементов, извлеченных из глубоких подпочвенных слоев породы длинными корнями деревьев. Этот привнос, как мы увидим дальше, составляет в общем балансе заметную долю.

Степень разложения органического вещества растений — «возраст» перегноя — отражается на свойствах этого вещества и на отношениях между ним и редкими элементами почв. Однако эта область еще недостаточно изучена, мы еще не знаем структуры этих металло- и металлоидо-органических комплексов, но известно, что органическое вещество при одних условиях делает, например, цинк и медь в почвах подвижными, а при других фиксирует их, и т.п.

Продукты разложения органического вещества почв (гниения, тления), известные под названием гумуса, дают, например, прочные соединения с рядом редких элементов — As, Se, Cu, Zn и т.д. Соединения с J и Br в некоторых случаях делают эти элементы недоступными для растений.

Гуминовые, фульвокислоты — и другие органические кислоты, образующиеся в процессе глубокого разложения органического вещества растений, нередко являясь растворителями некоторых минералов.

Влияние организмов вещества почв на распределение, сочетание и подвижность редких элементов в почвах, как увидим ниже, настолько разнообразно, что представляет еще целый мир загадок.

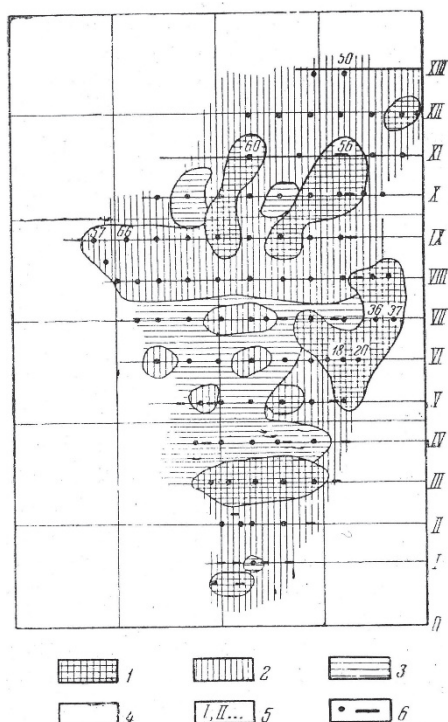


Рис. 1. Хром в почвах (схема).
1 — Cr от 0,1 до 0,15%; 2 — Cr от 0,05 до 0,1%; 3 — Cr от 0,01 до 0,05%; 4 — фон; 5 — геологические профили; 6 — скважины и шурфы (точки отбора проб).

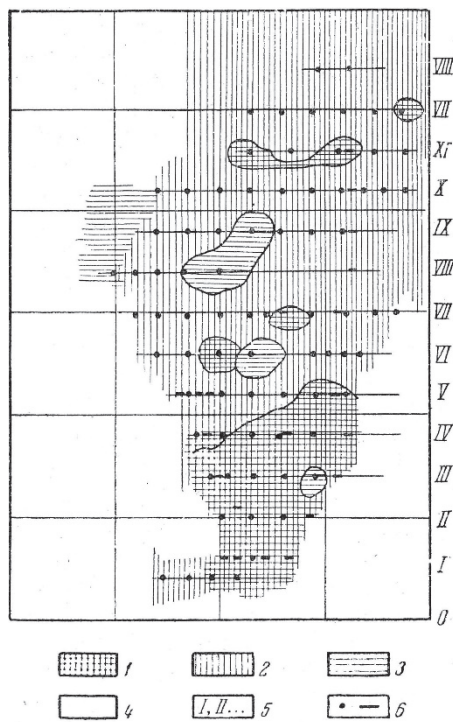


Рис. 2. Хром в растениях (схема).
1 — Cr от 0,05 до 0,1%; 2 — Cr от 0,01 до 0,05%; 3 — Cr-0,01%; 4 — фон; 5 — геологические профили; 6 — скважины и шурфы (точки отбора проб).

Одной из основных причин повышенного содержания отдельных редких и других химических элементов в почвах (и растениях), как мы уже говорили, являются ореолы рассеяния этих элементов вокруг месторождений, руд, пород. Размеры, форма этих ореолов зависят от многочисленных условий и прежде всего от тех физико-химических факторов, о которых мы только что упоминали. Эти факторы контролируют подвижность ионов различных соединений редких элементов в пределах рыхлых осадочных пород. При систематическом определении редких элементов в растениях и почвах данного района можно обнаружить эти ореолы и, следовательно, найти руду. В качестве примера приводим карты распределения Cr в растениях, почвах и породах в районе хромитовых руд. Между содержанием Cr в растениях, почвах и породах наблюдается хорошая корреляция (рис. 1, 2).

4. ПОЧВООБРАЗУЮЩИЕ ПОРОДЫ И ПОЧВЫ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ РАВНИНЫ

Краткое описание почв

Поскольку непосредственным объектом наших исследований были зональные типы Восточно-Европейской равнины, мы даем краткое их описание и общий состав.

Восточно-Европейская равнина ограничена с востока Уральским хребтом, с юга альпийской складчатостью — Крымскими горами, Кавказским хребтом, — с севера и северо-запада к ней примыкает Фенно- Скандинавский горный массив.

Платформа покрыта мощным слоем нормальных осадочных пород разного возраста. Формирование верхних покровных осадков равнины находится всецело в зависимости от последнего послетретичного оледенения. В результате деятельности ледника равнина была покрыта моренными и водно-ледниковыми отложениями — валунными песками, супесями, суглинками, глинами, лёссом и т.п., причем северная половина равнины (к северу от линии эрратических валунов) является областью покровного распространения рыхлых моренных или ледниковых наносов с суглинками и супесями, валунными глинами и озерными ленточными глинами. Эти породы служат почвообразующими на значительном пространстве равнины. На северо-западе европейской части СССР ледниковый или моренный покров мал или совсем отсутствует, и в качестве почвообразующих пород выступают кристаллические выветрившиеся породы.

На юге и юго-западе равнины, за линией валунов главная масса почвообразующих пород на огромном пространстве представлена лёссами. Юго-восток равнины занят каспийскими отложениями.

Центрами выноса водно-ледникового и моренного материала, покрывающего большую часть равнины, были породы горных сооружений севера и северо-запада, а именно: Кольского полуострова с его нефелино-сиенитовыми массивами, Беломорья с преобладающими гранито-гнейсами, Карелии, в частности, берега Онежского озера, с диабазовой магмой и гранитами на северо-восточном его берегу.

С Урала, вдоль его западного склона, на равнину был снесен в свою очередь разнообразный терригенный материал от разрушения основных и ультраосновных пород Урала. Так, например, типичные уфимские красноцветы местами являются почвообразующей породой.

Выветривающиеся породы Кавказа — дериваты андезитодацитового магмы, — граниты явились источником почвообразующих пород Северного Кавказа. Наконец, засоленные породы Прикаспийской низменности стали почвообразующими породами прилегающей к этой низменности области. Местами на равнине почвообразующим материалом явились местные древнеаллювиальные породы, например, в области Донецкого кряжа и т.д., которые в разной степени добавлялись к ледниковым наносам.

Если к сказанному о многообразии источников, создавших почвообразующие породы равнины, добавим, что нередко наблюдается смешение или наложение двух и более источников, принимающих участие в образовании осадочных пород, то легко можно представить всю сложность состава почвообразующих пород равнины. Глубина их химического выветривания (например, глин) в процессе переноса и позже еще более усложняет картину.

Однако при более близком знакомстве с литологическим, минералогическим и химическим составом покровных осадков равнины, имея в виду северную ее часть, центральную и южную, выявились многие общие черты. Так, например, моренные отложения равнины из разных мест, как правило, всегда характеризуются значительным содержанием прежде всего зерен кварца, затем зерен магматических пород, далее полевого шпата, известняка и т.п., а северные и северо-западные суглинки и глины

(например, ленточные) — нередко и высоким содержанием карбонатов (главным образом в тонкой фракции).

Известны попытки установления более точной зависимости между содержанием редких элементов в почвах и характером минералов, содержащихся в этих почвах.

Что касается лёсса, мощным покровом лежащего па юге и юго-западе равнины, то нет еще единого мнения о его происхождении. Наиболее вероятно, что лёсс образовался в тающих водах, впереди ледника. Лёсс далеко не однороден, но разные лёссовые отложения по валовому составу не резко отличаются от моренных: содержат больше CaCO_3 , что типично для лёсса, и меньше зерен магматических пород.

В пределах равнины наблюдаются почти все известные генетические типы почв. Они располагаются, как хорошо известно, в виде полос, по зонам, соответственно климатической, широтной, зональности. С севера на юг выделяются следующие почвенные зоны.

Тундровая зона
Подзолистые почвы*
Серые лесные почвы
Черноземы
Каштановые почвы
Сероземы пустыни
Буроземы
Красноземы (Кавказ)

В пределах каждой зоны встречаются нередко все переходы данного типа почв, например: в пределах зоны подзолистых почв — от заболоченных, глинистых до песчаных и т.д. В пределах Прикаспийской низменности почвы несут признаки засоления и среди них встречаются солончаки, солонцы и солоды.

На равнине было собрано более 20 разрезов почв из всех почвенных зон, с севера на юг, примерно вдоль 40-го меридиана.

Эти почвенные разрезы послужили основным материалом для наших исследований. Помимо того, были исследованы отдельные образцы почв (более 60 разрезов), представлявшие тот или иной научный интерес, выявившийся во время работы.

Ниже даем краткое описание почв этих основных почвенных разрезов.

Почвы Хибинской тундры

Почвы взяты вдали от населенных пунктов из так называемой целины. Они представляют типичную подзолистую почву и почвы сухой и болотистой тундр. Почвы Хибинских тундр, которые были изучены, развиты на продуктах разрушения нефелиновых сиенитов. Разрушение нефелиновых пород отличается накоплением $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в продуктах выветривания. Почвы горной тундры, подзолистые гумусо-иллювиальные, показывают резкое обеднение верхних горизонтов SiO_2 (и отчасти Al_2O_3) щелочными и щелочноземельными элементами вследствие их выноса. Однако эти почвы во всех горизонтах относительно богаче (по сравнению с другими зональными почвами) щелочными и щелочноземельными элементами (например, разрез № 44). Все почвы характеризуются большим содержанием органического вещества (торфяные почвы) (табл. 4).

* Термин «подзолистые почвы» имеет в настоящей работе в ряде случаев условное значение и относится к дерново-подзолистым почвам. Автор не считает возможным вносить исправления в терминологию, так как она основывается на почвоведческой литературе (см. список в конце книги) и такого рода исправления могут дезориентировать читателя.

Подзолистые почвы

Два профиля подзолистых почв было взято под Ленинградом — развитая на ленточных глинах и с валунного суглинка. Два профиля среднеподзолистых почв было взято в Московской обл.

Все эти почвы характеризуются типичными признаками подзолистых. В горизонте A_1 этих почв — незначительное содержание органических веществ, резко падающее к нижним горизонтам этих почв. Горизонт A_1 слегка обогащен SiO_2 . Содержание щелочей и щелочноземельных элементов растет к подпочве. В горизонте В скачками увеличивается содержание Fe_2O_3 и Al_2O_3 , а также щелочных и щелочноземельных элементов. Почва с ленточных глин по сравнению с почвой с валунного суглинка содержит несколько больше железа, алюминия и щелочных металлов и меньше SiO_2 (табл. 5).

Почвы лесные серые и бурые

Серые лесные почвы (разрезы № 2 и 61) имеют все признаки оподзоленных почв — накопление SiO_2 в гор. A_1 , увеличение содержания Ca и Mg к нижним горизонтам. Горизонт В резко обогащен Fe_2O_3 (и Al_2O_3), а также магнием. Но содержание гумуса не обрывается на горизонте A_1 , и гумус проникает в значительной мере в горизонт В.

Другой профиль выщелоченных серых глинистых лесных почв (разрез № 1), залегающих на слегка мергелистой, лёссовидной бурой глине, взят в Ясной Поляне Тульской обл.

Разрез № 61 взят в 500 м к северу от тракта Казань — Столбище; смешанный лес. Плато между реками Казачкой и Волгой.

Бурая лесная почва из окрестностей Майкопа также характеризуется глубоким проникновением гумуса (табл. 6).

Черноземы

Черноземы представлены разрезами трех почв: глинистого обыкновенного чернозема, суглинистого чернозема из Воронежской обл. и мощного приазовского чернозема. Гумусовый горизонт всех трех разрезов постепенно переходит в нижележащие горизонты. Отношение N/C колеблется в гумусовом горизонте от $\frac{1}{9}$ до $\frac{1}{14}$. Содержание химических элементов по горизонтам почти не изменяется за исключением значительного повышения карбонатности в нижних горизонтах, особенно приазовского чернозема (разрез № 9) примерно с глубины около 50–70 см. То же наблюдается отчасти и для разреза № 3 с глубины 80 см. В гумусовом горизонте этих почв повышено содержание Fe_2O_3 (и Al_2O_3) и калия, а также, как увидим ниже, ряда рассеянных химических элементов (табл. 7).

Каштановые почвы

Полный анализ дастся для профиля светлокаштановой почвы из района Семичной, Сев. Кавказ. Другие каштановые почвы — незасоленные, целинной степи (разрез № 10) и засоленные почвы той же местности (разрез № 11) — представлены частными анализами.

Почвы (разрез № 15) по равномерному распределению Al_2O_3 , Fe_2O_3 и других окислов напоминают черноземы. Щелочные элементы, в частности калий, убывают к нижним горизонтам. Относительно высокое содержание кальция и натрия, особенно в горизонтах В и С, указывает на явление засоления. В нижних горизонтах, особенно С, резко увеличена карбонатность.

Таблица 4
Почвы Хибинской тундры
(химический состав в%)

№	Почвы	Место взятия пробы	Поч- венный гори- зонт	Глуби- на, см.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	Потеря при прокаливании (органическое вещество+CO ₂), %
42	Почва горной тундры Мало разложившиеся почвы с большим количеством растительных остатков темно- коричневого цвета. Коричневато-серая почва, сильно песчаная, с валунами, с крупными включениями; темно- коричневатый гумусированный горизонт. Песок желто-коричневый, среднезернистый, с крупными валунами (моренный).	Восточный склон горы на высоте 600 м над уровнем моря	A ₀ A ₁ B C	0-25 25-45 45-65	1,82	2,87	1,47	0,81	34,51	3,59	12,60	0,51	0,29	41,63
43	Торфяно-глеевая. Болотная тундра. Мало разложившиеся почвы с большим количеством растительных остатков, темно-коричневые. Темный, почти черный, мажущийся землистый торф. Черного цвета, зернистый, сильно гумусированный, с валунами (ортзанд).	Нижняя терраса озера, северный берег	A ₀ A ₁ B	0-15 15-25 25-50	2,06	3,12	1,90	1,04	43,44	5,18	16,51	0,46	0,33	26,16
44	Подзолистая гумусо- иллювиальная. Террасированный дилловый с горы Вудьячорр. Торфянистый, с большим количеством корней, темно-серый с коричневым оттенком. Светло-серый, почти белый песок. Темно-коричневый рыхлый, песчаный сильно гумусированный. Желтый песок с валунами (моренный).	Терраса около горы	A ₀ A ₁ A ₂ B C	0-3 3-6 6-25 25	0,46	1,24	0,66	0,38	9,13	0,84	1,66	0,82	0,24	85,93
														5,11
														34,96
														10,56

Таблица 5
Подзолистые почвы
(химический состав в%)

№ разреза	Почвы	Место взятия пробы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	Потери при прокаливании (органическое вещество + CO ₂), %
35	Среднеподзо- листая, суглинистая (легкая)	Лесная дача Тимирязев- ской с.-х. академии, Москва	A ₁	0,10	0,81	2,04	0,55	0,58	79,97	1,72	8,47	0,16	0,11	6,01
			B ₁	35–45	0,46	1,55	0,41	0,48	85,32	1,99	7,50	0,11	0,05	1,89
			B ₂	55–65	0,40	1,72	0,52	0,61	81,31	2,27	10,11	0,12	0,05	2,16
			C	99–105	0,49	1,87	0,42	0,23	83,47	2,82	8,05	0,12	0,03	2,33
37	Подзолистые на ленточных глинах	Лесное лесничество Лесотехни- ческой академии	A ₁	—	1,00	3,10	0,71	0,91	68,40	3,03	13,23	0,18	0,13	10,10
			A ₂	—	1,09	3,61	0,74	1,14	71,30	3,14	14,15	0,13	0,10	4,89
			B	—	1,25	3,79	0,87	1,74	62,96	6,56	17,63	0,13	0,12	4,13
38	Подзолистая на валунном суглинке	Парковый квартал, Ленинград	A ₁	—	1,02	2,94	0,76	0,58	75,76	1,90	9,73	0,16	0,10	7,47
			A ₂	—	1,09	3,41	0,70	1,13	71,94	3,30	14,36	0,12	0,08	3,53
			B	—	1,08	3,77	0,87	1,72	64,82	5,58	17,93	0,13	0,08	4,30

Таблица 6
Серые и бурые лесные почвы
(химический состав в%)

№ разреза	Почвы	Место взятия пробы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	Потери при прокаливании (органическое вещество + CO ₂), %
Выщелоченные серые лесные														
2	Темно-серого цвета, рыхлая	В 1 км к западу от ст. Ясная Поляна, Тульская обл.	A	0-5 (17)*	0,93	2,81	1,26	0,82	71,11	2,27	10,28	0,20	0,20	10,03
	То же													
			A ₁	20-25 (16)	1,00	3,00	0,88	0,82	76,05	2,97	11,45	0,12	0,09	4,12
	Буровато-серая, состоит из комков, пересыпанных как бы леплом (ореховатый гор.)		B	40-45 (32)	0,93	3,07	0,88	1,09	72,85	4,02	12,76	0,11	0,09	4,16
	Плотный, бурый, глинистый		B ₂	75-80 (35)	0,93	2,91	0,98	1,26	71,86	3,62	14,77	0,14	0,12	3,97
	Глинистый, мергелистый дилловий		C	100-105	0,94	2,90	1,01	1,38	70,93	4,86	14,58	0,11	0,10	3,90
Бурые лесные														
23	Бурый, рыхлый, состоит из отдельных крупиннок, задержней	В 0,5 км к юго-востоку от ст. Тульская, Майкопская обл.	A	0-5 (32)	0,92	2,02	0,59	0,75	76,62	3,35	10,67	0,15	0,13	5,57
	Светло-бурый глинистый		B	32-40 (32)	0,80	2,34	0,60	0,93	73,85	4,28	13,33	0,11	0,09	4,02

* Здесь и в последующих таблицах цифры в скобках указывают мощность всего горизонта.

Таблица 7
Черноземы
(химический состав в%)

№ разреза	Почвы	Место взятия пробы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	Потери при прокаливании (органическое вещество + CO ₂), %
3	Глинистый обыкновенный чернозем (целинный заповедника с 1832 г.)	Каменностепная опытная станция ВИР, Воронежской обл., ст. Таловая	A ₁ A ₂ B ₂ C	0-5 (24)	0,74	2,64	1,81	1,56	58,07	4,45	13,77	0,30	0,22	16,74
	Мощный черный, изрыт кротовинами, пронизан корнями			24-32 (28)	0,82	2,60	1,89	1,71	61,09	4,30	15,05	0,29	0,19	11,50
	То же			80-88 (56)	0,77	2,13	11,68	2,12	52,84	4,13	12,86	0,17	0,09	12,46
	Сильно изрытый кротовинами			128-144 (64)	0,86	2,22	9,38	2,22	55,64	4,35	13,99	0,19	0,10	9,82
	Слегка серого цвета, включает отдельные горошины CaCO ₃ , плотный													
5	Суглинистый чернозем (многолетняя залежь)	В 1 км севернее ст. Таловая Воронежской обл.	A B	0-5 (40)	0,80	2,52	2,06	1,64	61,78	4,00	14,17	0,26	0,20	12,66
	Черного цвета, рыхлого строения			45-50 (44) 100	0,78	2,48	6,29	1,94	58,52	4,50	13,00	0,19	0,17	11,14
	Буроватого цвета, призматический Подпочва													
9	Приазовский чернозем (мощный)	П отд. конного завода им. Буденного, Сев. Кавказ, ст. Сальск	A ₁ A ₂ B C	0-5 (40)	1,16	3,04	1,44	1,66	63,41	4,65	14,40	0,21	0,18	10,00
	Черного цвета суглинок, не вскипает			40-45(42)	1,13	2,87	4,68	2,01	61,16	4,53	15,51	0,20	0,17	8,02
	То же, но с вкраплением СаСО ₃ , изрыт кротовинами			90-95 (41)	1,16	2,42	8,47	2,44	57,45	4,15	13,67	0,25	0,14	9,02
	Палевый лёссовидный суглинок с большим количеством СаСО ₃			130-140	1,08	2,57	8,93	2,32	56,22	4,86	13,75	0,15	0,15	10,65
	Суглинистый (лёссовидный) дилловий													

Таблица 8
Каштановые почвы и серозем пустыни
(химический состав в%)

№ разреза	Почвы	Место взятия пробы	Почвен- ный горизонт	Глубина, см	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	Потери при прокаливании (органическое вещество + CO ₂), %
15	Светло-каштановые (целинная степь, склон к р. Сал) В почвах горизонта отмечен СаСО ₃ Переход от супеснистого к лёссовидному аллювию	Дубовский центральный конный завод, II отд., в 2,5 км к востоку от хут. Гуреева; ст. Семичная, Сев. Кавказ	A ₁	0-5 (17)	1,44	2,67	1,01	1,11	70,73	3,72	11,78	0,17	0,15	6,69
			A ₂	30-35 (23)	1,27	2,75	1,02	1,99	67,28	5,22	15,19	0,27	0,15	4,76
			B	60-65 (63)	1,12	2,38	11,44	2,24	55,19	3,79	11,90	0,14	0,14	9,92
			C	110-115 (107)	1,40	2,64	6,71	2,49	61,16	4,46	13,16	0,14	0,14	7,90
19	Сероземы пустыни (незасоленные на возвышении) Горизонт A ₁ темно-бурый; горизонт A ₂ светло-серая супесь без структуры Желтая супесь Супесчаный дилловий	В 8 км к югу от совхоза Бакрес (150 км от г. Буденновска)	A	0-5 (63)	1,60	2,34	0,87	0,82	80,23	2,19	9,37	0,14	0,06	2,72
			B	160-170 (71)	1,59	2,14	5,85	1,36	70,13	2,77	10,13	0,17	0,10	5,85
			C		1,63	2,31	8,69	2,22	59,31	3,43	11,63	2,56	0,11	7,77

Таблица 9
Красноземы
(химический состав в%)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	Потери при прокаливании (органическое вещество + CO ₂), %
32	Краснозем из тропического отделения Батумского ботанического сада	{	A	0,11	0,52	0,43	1,08	47,41	9,78	27,05	0,19	0,14	13,30
			B	0,11	0,22	0,17	0,96	39,31	10,11	36,40	0,19	0,14	13,40
			C	0,01	0,22	0,13	0,78	40,30	13,33	33,52	0,21	0,20	12,82
34	Краснозем из-под густого рододендронного леса (первобытного); Батумский ботанический сад	{	A	0,11	0,29	0,29	1,67	31,75	12,70	15,28	0,36	0,30	29,15
			B	0,41	0,22	0,22	2,27	40,12	14,86	34,52	0,20	0,13	12,03

Сероземы, солонцы и солончаки Прикаспийской степи

Сероземы Прикумья подстилаются дельтовыми наносами песчаного характера (переработанные древнекаспийские отложения), Исследована разность засоленного серозема, а также образцы солончаков и солонцов Придонья. Солонцеватый серозем Прикумской полупустыни (разрез № 20) имеет серый, уплотненный, в виде бесструктурной супеси, горизонт А; горизонт В — плотная буроватая супесь; в горизонте С — включения гипса.

Корковый солонец целинной полынной степи, с пониженных мест: горизонт А бесструктурный, белесоватой окраски; горизонт В плотный, буро-темный; горизонт С рыхлый, содержит включения гипса.

Солончаки представлены двумя разрезами: один (№ 18) из целинной степной балки, другой (№ 12) из поймы р. Маныч.

Красноземы Кавказа

Эти почвы представлены двумя разрезами с Зеленого мыса и из Батумского ботанического сада, собранными по указанию Кавалеридзе. Верхний слой гумусовый. Горизонт С — выветрившиеся породы: базальт и андезит. Как известно, почвы Аджарии относятся к красноземам, а не к настоящим латеритам, так как не содержат свободной Al_2O_3 , но существенные признаки латеритного процесса эти почвы имеют. Из наших анализов видно значительное накопление полуторных окислов $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (до 50%), вынос (потеря) SiO_2 (содержание падает до 32%) и снижение содержания К, Na и щелочноземельных элементов. Красноземы Аджарии наиболее бедны щелочными и щелочноземельными элементами. Эти почвы образуются в условиях субтропиков — под влиянием температуры и большой влажности; все хорошо подвижные химические элементы были вынесены с метеорными водами (табл. 9).

5. БОР В ПОЧВАХ

В настоящее время доказано, что осадочные породы в общем богаче бором, чем магматические. Особенно богаты бором осадочные породы морского происхождения, поскольку бор и его соединения легко растворимы и накапливаются в морской воде. Он накапливается нередко и в бессточных областях континентов. Однако основным источником бора является вулканическая и поствулканическая деятельность в областях современного и третичного вулканизма в виде фумарол, соффионь, терм, гейзеров и т. п., которые выносят борные соединения (сассолин) с парами воды, а также в виде амоноборатов, KBF_4 и др.

Достаточно в этом отношении напомнить о борных озерах западного побережья США и некоторых областей вдоль средиземноморского разлома земной коры — в Италии, на нашем Юге, например, на Кавказе, в Арало-Каспийской низменности, затем в Индии и т. д. По тем же причинам морские глины, железные руды и тому подобные образования морского генезиса богаты бором. Различные породы содержат бор в следующих количествах (в %):

Граниты	$1 \cdot 10^{-3}$
Базальты	$5 \cdot 10^{-4}$
Морские глины.....	$5 \cdot 10^{-2}$
Железные руды (морские).....	$5 \cdot 10^{-2}$
Железные руды (не морские).....	$5 \cdot 10^{-4}$
Известняки	$5 \cdot 10^{-4}$

Данные Ландергрена (Landergren) указывают, что более древние осадки богаче бором. То же, по-видимому, можно отметить и в отношении F, Se и других летучих элементов, с которыми бор идет вместе на некоторой стадии их совместной геохимической истории. Поэтому можно ожидать, что почвы на древних осадках будут богаче бором и фтором. Наконец, почвы областей с боросиликатными и другими минералами бора (турмалин, датолит) богаты бором. В настоящее время обращает внимание высокое содержание бора в железных скарнах, на контакте с доломитами, в ультраосновных серпентинизированных породах. Таким образом, почвы в областях бывшего вулканизма, на древних морских глинах и других осадочных породах морского генезиса и т. п. всегда заметно обогащены бором. Но бор дает хорошо растворимые соединения и поэтому легко выносится водами при разрушении пород. По-видимому, в геохимической истории бора играет роль и воздушное звено — перенос бора с атмосферой. Но этот процесс еще недостаточно изучен.

В почвах бор был обнаружен еще в прошлом веке; однако лишь за последние годы, в связи, во-первых, с улучшением метода его обнаружения и количественного определения и, во-вторых, что особенно важно, с выявлением важной биохимической роли, его распределение в почвах стало предметом внимания многих ученых, особенно В. М. Гольдшмидта и других.

Таблица 10
Содержание бора в почвах тундры
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Содержание	Примечание
44	Подзолистая гумусо-иллювиальная				
	Торфянистый, с большим количеством корней, темно-серый с коричневым оттенком.	A ₀ -A ₁	0–3	Следы	Растительность: еловый лес, редколесье. Подлесок: береза и рябина. Поземная растительность: гипновые мхи, черника
	Светло-серый, почти белый песок	A ₂	3–6	3 · 10 ⁻⁴	
	Темно-коричневый, рыхлый, песчаный, сильно гумусированный	B	6–25	2 · 10 ⁻⁴	
	Желтый песок с валунами (моренный)	C	25	2 · 10 ⁻⁴	
43	Торфяно-глеевая.				
	Болотная тундра. Мало разложившиеся почвы с большим количеством растительных остатков, темно-коричневые	A ₀	0–15	Следы	Растительность редкая. Ель и карликовая береза. Мхи, лишайники, черника, голубика
	Темный, почти черный, мажущийся землистый торф	A ₁	15–25	1 · 10 ⁻⁴	

Таблица 10 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Содержание	Примечание
42	Черного цвета, зернистый, сильно гумусированный с валунами (ортзанд)	В	25–50	$0,5 \cdot 10^{-4}$	
	Горная тундра				
	Мало разложившиеся почвы с большим количеством растительных остатков темно-коричневого цвета	A_0-A_1	0–25	Следы	Древесная растительность исчезает. Поземная растительность: брусника, вероника, мхи, ягель
	Коричневато-серая почва, сильно песчаная, с валунами, с крупными включениями: темно-коричневый гумусированный горизонт	В	25–45	$1,2 \cdot 10^{-4}$	
	Песок желто-коричневый, средне-зернистый, с крупными валунами (моренный)	С	45–65	$0,5 \cdot 10^{-4}$	

В настоящее время значение бора для растений общепризнанно. Его обмен в растениях связан с углеводами, в частности с пектином. Без бора не прорастают пыльцевые трубки. Уже несколько лет с успехом применяют борные удобрения. С другой стороны, избыток бора (в ирригационных водах, борнозасоленных областях) вызывает заболевание местных растений и животных. Подобные явления у нас обнаружены вокруг Индера.

Почвы Хибинской тундры

Мы имели полные разрезы почв подзолистой гумусо-иллювиальной, торфяно-глеевой и горной тундр. Почвы взяты вдали от населенных пунктов из так называемой целины. Здесь в горизонтах A_0 и A_1 содержатся лишь следы бора, меньше $5 \cdot 10^{-5}\%$.

По-видимому, в органической части, гумусе и торфе, бор не накапливается или не задерживается. Это подтверждается опытами, показавшими незначительную сорбцию бора почвами, богатыми органическим веществом. Имея в виду способность борной кислоты образовывать более диссоциированные (и более растворимые) комплексные соединения с органическими оксикислотами, можно предположить, что обычно в кислых почвах бор поэтому и не накапливается. С другой стороны, присутствие значительной массы органического вещества как бы разбавляет содержание бора, находящегося в минеральной части почвы. Но и другие горизонты этих почв также бедны бором. Можно уже сейчас сказать, что это наиболее бедные бором почвы Русской равнины. В них трудно найти дифференциацию бора по почвенным горизонтам. Материнская порода — моренные пески — также бедна бором. Интересно отметить, что горячей водой бор из этих почв практически не извлекается (табл. 10).

Подзолистые почвы

Были исследованы три профиля подзолистых почв средней полосы. Общее содержание бора здесь также низкое, но может быть несколько выше, чем в северных

почвах тундры. Здесь заметно повышение содержания бора в верхних горизонтах A_1 и даже В. Горизонт С явно беднее бором, чем верхние почвенные горизонты.

При общем малом содержании бора в этих почвах (табл. 11) водорастворимого бора в них содержится $2 \cdot 10^{-5}\%$.

Серые лесные почвы

Помимо выщелоченных серых лесных почв (из Тульского района и Казани), был исследован разрез бурых лесных почв из Майкопской обл.

По среднему содержанию в них бора они напоминают подзолистые почвы. Но горизонты A_0 и A_2 значительно более обогащены бором, чем это наблюдается для тех же горизонтов подзолистых почв. Лесная подстилка почвы (разрез № 61) содержит на сухое вещество $1,2 \cdot 10^{-4}\%$ бора, т.е. обычное количество для травянистой растительности. Но если рассчитать это содержание бора на грубую золу (для сравнения с минеральной почвой), то содержание его увеличится почти в 10 раз. Таким образом, можно считать, что перегнойно-аккумулятивный горизонт лесных почв обогащается бором за счет привноса его лесным опадом. Иллювиальный горизонт, как и следовало ожидать, не накапливает бора благодаря легко растворимым подвижным соединениям бора.

Для бурых лесных почв из Майкопа (разрез № 23) необходимо отметить более высокое содержание бора в горизонте А (табл. 12).

Таблица 11
Содержание бора в подзолистых почвах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см	Пределы содержания	Среднее содержание
35	Среднеподзолистая суглинистая (легкая)	A_1	0–10	$2,3 \cdot 10^{-4}$ $1,8 \cdot 10^{-4}$	} $2,1 \cdot 10^{-4}$
		B_1	35–45	$3 \cdot 10^{-4}$	
		B_2	55–65	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
		С	95–105	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
37	Подзолистые на ленточных глинах	A_1		$7,7 \cdot 10^{-4}$ $5,6 \cdot 10^{-4}$	} $6,6 \cdot 10^{-4}$
		A_2		$3 \cdot 10^{-4}$	
		В		$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
38	Подзолистая на валунном суглинке	A_1		$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
		A_2		$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
		В		$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

Таблица 12
Содержание бора в лесных почвах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Пределы содержания	Среднее содержание	Примечание
61	Серые лесные Лесная подстилка смешанного леса Перегнойно-аккумулятивный горизонт (дерновый), серого цвета, структура ореховатая; суглинистый Подзолистый (элювиальный) горизонт, светло-серый, комковатый, суглинистый	A ₀ A ₁ —A ₂ A ₂ —B ₁ B ₂ —B ₃ C	0–0,2 2–22 22–48 48–95 95–201	1,2 · 10 ⁻⁴ 9 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴ 1,2 · 10 ⁻⁴ 2,5 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴	1,2 · 10 ⁻⁴ 9 · 10 ⁻⁴ } 1,6 · 10 ⁻⁴ 2,5 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴ } 2,3 · 10 ⁻⁴	Смешанный лес: дуб, береза, клен, липа
1	Материнская порода — желтый суглинок Выщелоченные серые лесные глинистые	A ₀ A ₁ B ₁ B ₂ C	0–5(14) 20–25(16) 4–45(32) 75–80 (24) 100–105	— — — — —	— — — — —	Лес: дуб, клен, липа, орешник
2	Выщелоченные серые лесные Темно-серого цвета, рыхлая	A ₀ A ₁ B ₁ B ₂ C	0–5 (17) 20–25 (16) 40–45 (32) 75–80(35) 100–105	5,3 · 10 ⁻⁴ 8,7 · 10 ⁻⁴ 5 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴	} 7,5 · 10 ⁻⁴ 5 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴	
23	Бурые лесные Бурый, рыхлый, состоит из отдельных крупинок, задернен Светло-бурый, глинистый	A* B	0–5 (32) 32–40 (32)	8 · 10 ⁻⁴ 1,6 · 10 ⁻⁴ 1,4 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁴ } 1,5 · 10 ⁻⁴	Лес: дуб, клен, редко липа

* Анализы выполнены С. И. Сняковой.

Черноземы

Эти почвы представлены разрезами воронежского и приазовского черноземов. При первых же исследованиях обнаруживается, в общем, большее содержание бора во всех горизонтах (кроме породы) по сравнению с только что рассмотренными типами почв Русской равнины. Особенно богат бором горизонт А; в частности, этот горизонт южного приазовского чернозема содержит бора до $1,2 \cdot 10^{-3}\%$.

Сравнительно обогащен бором также и горизонт В. Почвенные горизонты В и С наминают почвы, описанные выше; однако горизонт С приазовского чернозема оказался исключительно богатым бором — $1,2 \cdot 10^{-3}\%$, причем этот горизонт содержал много кальция и хлора по сравнению с вышележащими. Соответственно более высокому (общему) содержанию бора в черноземах Русской равнины из них больше извлекается и водорастворимого бора (табл. 13).

Каштановые почвы

Были взяты темно- и светло-каштановые разности почв, а также засоленные и незасоленные почвы. Обращает внимание дальнейшее повышение содержания в этих, еще более южных почвах общего бора, которое нередко составляет $1 \cdot 10^{-3}\%$. Дифференциация бора по горизонтам та же, что и у черноземов. Материнская порода (горизонт С) также в общем не богата бором.

Интересно отметить два факта: во-первых, заметное повышение бора в почвах начинает обнаруживаться в черноземах, увеличивается к каштановым и далее растет в почвах к югу, к прикаспийским степям и полупустыне, как мы это увидим ниже; во-вторых, одновременно с этим появляется засоление, особенно среди каштановых почв. Содержание хлора резко увеличивается — вместо обычного $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-2}\%$.

Возникает вопрос, с чем связано повышение количества бора в этих почвах: с своеобразием генезиса и состава чернозема и каштановых почв или с «борным засолением» — с особой геохимической провинцией, в которой расположены эти почвы. К этому вопросу мы вернемся ниже.

Рассмотрим содержание бора в сероземах, солонцах и солончаках прикаспийских степей (табл. 14).

Сероземы, солонцы и солончаки

Были взяты почвы разных степеней засоления. Солонцы и солончаки из областей развития каштановых почв и из сероземной зоны придонских и прикумских степей. Солонцы и солончаки обоих районов содержат большое количество бора, обычно около 10^{-3} и нередко до $1 \cdot 10^{-2}\%$.

Совершенно то же, если не больше, количество бора в сероземе, как незасоленном (выщелоченном), так и, особенно, в засоленном. Эти почвы дают самое высокое содержание бора среди почв Русской равнины; распределение его по горизонтам иногда иное, чем мы наблюдали для других почв. Как правило, богат бором не только горизонт А, но и горизонт В этих почв, и даже горизонт С. Сероземы в горизонте С и, особенно, в горизонте В содержат заметные количества $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Количество хлора здесь растет до $n \cdot 10^{-2}\%$ и выше.

Высокое содержание бора в почвах нашей сероземной зоны нашел и И. Синягин.

Содержание до $2 \cdot 10^{-2}\%$ бора в почвах отвечает содержанию бора в полупустынях, например, западных штатов США (Невада, пустыня Махаве и многие другие среди «борных озер» этой бессточной области). Следовательно, для геохимической характеристики известных полупустынь мы должны добавить, помимо нахождения в них нитратных солончаков, нахождение «боратных солончаков».

Таблица 13
Содержание бора в черноземах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Пределы содержания	Среднее содержание	Примечание			
3	Глинистый обыкновенный чернозем (целинного заповедника) Мощный чернозем, черный, изрыт кротовинами, пронизан корнями То же Сильно изрытый кротовинами	A [*]	0-5 (24)	6,5 · 10 ⁻⁴ 1,7 · 10 ⁻³	} 1,1 · 10 ⁻⁴	Растительность: <i>Agorop cristatum</i> ., <i>Stipa ukrain</i> ., <i>Festuca sulc.</i> , <i>Agorop. repens</i> и др.			
		A ₂	24-32 (28)	9,0 · 10 ⁻⁴					
		B	80-88(56)	6,0 · 10 ⁻⁴	6,0 · 10 ⁻⁴				
		C	128-144(64)	4,5 · 10 ⁻⁴	4,5 · 10 ⁻⁴				
		5	Слегка серого цвета, включает отдельные горошинки CaCO ₃ , плотный Суглинистый (многолетняя залежь) Черного цвета, рыхлого строения Буроватого цвета, призматический Подпочва	A [*]	0-5 (40)		8,4 · 10 ⁻⁴ 8,6 · 10 ⁻⁴	} 8,5 · 10 ⁻⁴	Растительность: <i>Artemisia austr.</i> , <i>Achillea s.</i> , <i>Ferula f.</i> , <i>Stipa dess.</i> , <i>St. ukrain</i> ., <i>St. cap.</i> ., <i>Salvia nem.</i> , <i>Statice tat.</i> , <i>St. ser.</i> , <i>Medica gofulc.</i> , <i>Bromus</i> и др.
B	45-50 (44)			4,0 · 10 ⁻⁴	4,0 · 10 ⁻⁴				
C	100								
9	Приазовский (мощный) Черного цвета суглинок, не вскипает То же, изрыт кротовинами Палевый, лёссовидный суглинок Суглинистый (лёссовидный) диловый			A [*]	0-5 (40)	1,2 · 10 ⁻³ 1,1 · 10 ⁻³	} 1,2 · 10 ⁻³		
				A ₂	40-45 (42)	8,5 · 10 ⁻⁴ 8,5 · 10 ⁻⁴			
		B	90-95 (41)	4,5 · 10 ⁻⁴ 3,0 · 10 ⁻⁴	} 3,8 · 10 ⁻⁴				
		C	130-140	1,2 · 10 ⁻³		1,2 · 10 ⁻³			

* Анализы выполнены С. И. Синяковой.

Таблица 14
Содержание бора в каштановых почвах
 (в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Пределы содержания	Среднее содержание	Примечание
10	Каштановые (незасоленные; целинная степь)	A	0–5 (35)	$1,1 \cdot 10^{-3}$ $1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$ —	
		B	40–45 (35)	—		
11	Каштановые (засоленные; целинная степь)	A	0–5	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Растительность: <i>Artemisia maritima</i> , <i>Cochia prostr.</i> и др.
		B	40–15 (32)	—	—	
15	Светло-каштановые (целинная степь, склон к р. Сал) Отмечен CaCO_3	A ₁	0–5 (17)	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	Растительность: <i>Festuca sal.</i> , <i>Agrop., repens., Artemisia austriaca</i> и др.
		A ₂	30–35 (23)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	
		B	60–65 (63)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	
		C	110–115 (107)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	
	Переход от суглинистого к лёссовидному аллювию					

На основании всех известных нам фактов о повышенном содержании бора не только в почвах придонских и прикумских степей, но и в наземных и подземных водах, особенно в Прикаспийской низменности и далее на восток (см. работы Н. С. Курнакова и его сотрудников), можно полагать, что все эти области по берегам Черного и Азовского морей, Северного Каспия и далее на восток (Арало-Каспийская низменность), лежащие вдоль разлома земной коры Средиземноморской геосинклинали, тянущейся в Евразии поясом в широтном направлении почти от Гибралтара и до берегов Тихого океана, имеют почвы, наиболее богатые бором. Определение границ этой области — задача будущего. В общих чертах она ясна. На западе в этом поясе находятся почвы Larderella и многие другие итальянские почвы из районов вулканов и соффиони, наиболее богатые бором. Это известно и для других аналогичных областей Америки и Азии.

Какова причина борного засоления почв юга Русской равнины?

Сравнивая содержание бора в почвах с содержанием в них других химических элементов, замечаем, что, по-видимому, только хлор больше других повторяет распределение бора.

Однако это не отражается на отношении $B : Cl$ в морской воде. Отношение $B : Cl$ морской воды равно $2,5 \cdot 10^{-4}$ (мировой океан), а отношение $B : Cl$ для подзолистых, лесных, черноземных и каштановых почв равно около 0,1; для засоленных почв и сероземов отношение $B : Cl$ равно около 0,2. Это указывает на очень высокое, относительно хлора, содержание бора в почвах Прикаспийской низменности. В Каспийском море отношение $B : Cl$ равно $6,5 \cdot 10^{-4}$, т. е. также содержит бора относительно больше, чем океан.

Таблица 15
Содержание бора в сероземах, солонцах и солончаках Прикаспийской степи
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Пределы содержания	Среднее содержание, %	Примечание
17	Корковый солонец (целинная полевая степь, пониженные места балок)	A	0-3(3) 10-13	$1,9 \cdot 10^{-3}$ $1,8 \cdot 10^{-3}$ $2,4 \cdot 10^{-3}$ $2,4 \cdot 10^{-3}$ —	$\left. \begin{matrix} 2,0 \cdot 10^{-3} \\ 2,1 \cdot 10^{-3} \\ 2,4 \cdot 10^{-3} \\ 2,4 \cdot 10^{-3} \end{matrix} \right\}$ —	Растительность: <i>Compositae</i> , <i>Artemisia parisi flora</i>
18	Буро-темный, плотный Рыхлый, содержит включения $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Солончак (целинная степь, балка)	B C A	(10) — 0-5 (24)	— — $1,9 \cdot 10^{-3}$ $2,3 \cdot 10^{-3}$	— — $\left. \begin{matrix} 2,1 \cdot 10^{-3} \\ 2,1 \cdot 10^{-3} \end{matrix} \right\}$	Балка, наполняющаяся весной водой, летом высыхающая. Солянки: <i>Salicornia Herb.</i> , <i>Suaeda marit.</i> , <i>Salsola Soda</i>
2	Солончак (пойма р. Манчы)	A	0-5	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	Заливной луг, Солянки: <i>Suaeda marit.</i> , <i>Salicornia Herb.</i>
20	Солонцеватый серозем Прикумской полуострови Серая уплотненная, бесструктурная супесь	B A	40-45 8-16 (16) 48-56 (40)	$8,0 \cdot 10^{-3}$ $2,4 \cdot 10^{-3}$ $2,6 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{-3}$ $1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$ $\left. \begin{matrix} 2,5 \cdot 10^{-3} \\ 2,5 \cdot 10^{-3} \end{matrix} \right\}$ $\left. \begin{matrix} 1,4 \cdot 10^{-3} \\ 1,4 \cdot 10^{-3} \end{matrix} \right\}$	Почвы покрыты слоем движущегося песка около 8 см (A_0). Солянки: <i>Artemisia maritima</i> и др.
19	Плотная буроватая супесь Включения $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Сероземы пустыни (не засоленные, на возвышении) Светло-серая супесь, без структуры	B C A_0 A_1	88-96 (32) (32) 0-5 (63) 65-70	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $1,2 \cdot 10^{-2}$ $1,2 \cdot 10^{-2}$ $1,4 \cdot 10^{-3}$ $1,1 \cdot 10^{-3}$ $2,2 \cdot 10^{-2}$ $2,0 \cdot 10^{-2}$ $1,6 \cdot 10^{-2}$ $1,1 \cdot 10^{-2}$ $1,3 \cdot 10^{-2}$	$\left. \begin{matrix} 1,1 \cdot 10^{-2} \\ 1,2 \cdot 10^{-2} \end{matrix} \right\}$ $1,2 \cdot 10^{-2}$ $\left. \begin{matrix} 1,3 \cdot 10^{-3} \\ 1,3 \cdot 10^{-3} \end{matrix} \right\}$ $\left. \begin{matrix} 2,1 \cdot 10^{-2} \\ 2,1 \cdot 10^{-2} \end{matrix} \right\}$ $\left. \begin{matrix} 1,3 \cdot 10^{-2} \\ 1,3 \cdot 10^{-2} \end{matrix} \right\}$	Почва покрыта тонким слоем песка (A_0), 2 см Пастбище

Существуют две точки зрения на происхождение борного засоления: первично-морское и первичновулканическое. Либо были размыты на огромной равнине морские соли (типа индерских), и хлор и другие более растворимые соединения оказались вымытыми, либо бор всей этой провинции связан с древними (третичными и четвертичными) вулканическими и поствулканическими событиями в области Кавказского хребта и др. Детально мы рассматриваем этот вопрос в другом месте. Мы склонны думать, что первичной причиной накопления здесь бора мог быть древний вулканизм или, во всяком случае, он был параллелен с морским накоплением бора.

Для сероземов и других богатых бором почв справедливо следующее правило: чем больше бора в них, тем меньше он вымывается. Возможно, они содержат бор частично в виде малорастворимых соединений с магнием или кальцием (например, ашарит и др.) (табл. 15).

Красноземы

Наш анализ показал типичную картину накопления Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т. п. в этих почвах.

По общему содержанию бора и по его распределению в красноземах последние напоминают подзолистые почвы. Красноземы оказались бедными бором. Это отвечает правилу, что почвы, образовавшиеся на магматических породах (в нашем случае андезиты и базальты), бедны бором. Горизонт А этих почв также содержит относительно больше бора (табл. 16).

Формы нахождения бора в почвах

Было изучено распределение не только содержания всего бора в почвах, но и содержание водорастворимой части бора и борных соединений, переходящих в кислые вытяжки. В горизонте А почв, которые мы изучали, С. И. Синякова и С. Г. Цейтлин определили водорастворимую часть бора (табл. 17).

К этим данным следует добавить определения бора, сделанные И. Синягиным в сероземах, которые, как мы уже выше говорили, наиболее богаты бором среди других почв равнины.

Таблица 16
Содержание бора в красноземах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Пределы содержания	Среднее содержание	Примечание
32	Краснозем из тропического отд. Батумского ботанического сада	А	0	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Разрез Кавалеридзе № 168
		В	40–50	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	
		С	90–100	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	
34	Краснозем из-под густого рододендрового леса (первобытн.) Батумского ботанического сада	А	0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Разрез Кавалеридзе № 128. Почвы на выветренном базальте (или андезите)
		В	40–50	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	

Помимо того, Н. М. Санникова нашла следующие количества бора в почвах (%):

Супесь (Люберцы)	$1,25 \cdot 10^{-4}$
Суглинок среднеподзолистый (Москва).....	$1,66 \cdot 10^{-4}$
Чернозем (Граков).....	$7,75 \cdot 10^{-3}$
Краснозем (Анасеули)	$1,28 \cdot 10^{-3}(?)$

Почвы Ташкента содержали по единичным анализам $1-3 \cdot 10^{-30} \text{ В}$.

Таблица 17
Водорастворимый бор в почвах
(в %)

№ раз- реза	Почвы	Общее количество бора	Содержание водораствори- мого бора, % к почве	Содержание во- дорастворимого бора, % к обще- му бору
43	Торфяно-глеевая	Следы	Не обнаружено	
44	Подзолистая гумусо-иллювиальная	»	То же	
38	Подзолистая	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,0
37	»	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	2,5
35	Среднеподзолистая	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	19,5
1	Выщелоченная серая лесная	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	7,3
2	То же глинистая	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	4,4
5	Суглинистый чернозем	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	10,2
3	Глинистый чернозем обыкновенный	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	6,8
9	Приазовский чернозем	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	2,6
15	Светлокаштановая	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	8,9
11	Каштановая засоленная	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	8,5
10	Каштановая незасоленная	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	10,0
19	Серозем, горизонт А	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	3,8,
	» » В	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,9
	» » С	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,7
20	Солонцеватый серозем, горизонт А	—	$8,9 \cdot 10^{-5}$	—
	» » В	—	$4,6 \cdot 10^{-4}$	—
	» » С	—	$5,3 \cdot 10^{-4}$	—
17	Корковый солонец, горизонт А	—	$2,7 \cdot 10^{-4}$	—
	» » В	—	$3,2 \cdot 10^{-4}$	—
18	Солончак, горизонт А	—	$2,3 \cdot 10^{-4}$	—
	» » В	—	$6,0 \cdot 10^{-4}$	—
12	Солончак (Маныч), горизонт А	—	$1,8 \cdot 10^{-3}$	—
	» » В	—	$9,5 \cdot 10^{-4}$	—

Таблица 17 (окончание)

№ раз- реза	Почвы	Общее количество бора	Содержание водораствори- мого бора, % к почве	Содержание во- дорастворимого бора, % к обще- му бору
Почвы предгорий				
	Серозем предгорий (образец № 1)	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	6,0
	» » (образец № 2)	$4,5 \cdot 10^{-3}$	—	—
	» » (образец № 3)	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	9,5
	Горная светло-каштановая	$1,7 \cdot 10^{-3}$	—	—
	То же (образец № 2)	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	12,5
Почвы равнины				
	Серозем супесчаный	$5,1 \cdot 10^{-3}$	—	—
	То же, на древних каспийских отложениях	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	5,8
	Серозем с признаками гидроморфизма	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,9
	То же (образец № 2)	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	6,8
	Темнолуговая тяжелосуглинистая	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	3,2
	Торфяно-болотная	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,9
	Лугово-болотная глинистая	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	5,0
	Луговой солончак, глубина (см) 0–7	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	25,0
	» » 7–20	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	13,5
	» » 20–35	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	6,3
	» » 35–60	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,2
	» » 60–78	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	2,0
Почвообразующие и под- стилающие породы				
	Лёсс с глубины 20 м	$9,3 \cdot 10^{-3}$	—	—
	То же (образец № 2)	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3,8
	Древний аллювиальный суглинок	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	6,0
	Древняя аллювиальная супесь	—	$2,8 \cdot 10^{-4}$	—

Наконец, содержание водорастворимого бора было определено в ряде почв в лаборатории ВИУА (в %):

Краснозем из Чаквы	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Подзолистый суглинок (Долгопрудная)	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Чернозем из Каменной степи	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Чернозем из Бийска	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Серозем из Алма-Аты	$2,5 \cdot 10^{-5}$

Из этих данных следует, во-первых, что наибольшее количество водорастворимого

бора на равнине находится в почвах сероземной (и каштановой) зоны. Количество водорастворимого бора в общем тем больше, чем больше валового бора в почвах. Наконец, наибольшее количество водорастворимого бора находится, как правило, в горизонте А — гумусовом. Следующими по содержанию водорастворимого бора являются черноземные почвы. Наименьшие количества бора находятся в почвах, сильно выщелоченных, почвах тундры, подзолистых и серых лесных. Содержание водорастворимого бора составляет от 1 до 25% общего бора. В среднем это около $1 \cdot 10^{-4}\%$, или 8% всего бора почв.

Табл. 18 показывает количества извлекаемого водой бора из почв других стран. В среднем извлекается также около $n \cdot 10^{-5}\%$. В областях борного засоления количество водорастворимого бора, естественно, резко растет; при этом наибольшее количество извлекаемого бора обнаруживается в верхних почвенных горизонтах. Так, например, Уитстон (Whetston) нашел в образце почвы по профилю:

Глубина, в дюймах	Бор, %
0–24	$5,8 \cdot 10^{-4}$
24–25	$1,4 \cdot 10^{-4}$
48–84	$0,4 \cdot 10^{-4}$
84–102	$2,4 \cdot 10^{-4}$
102–108	$1,1 \cdot 10^{-4}$
108–120	$1,6 \cdot 10^{-4}$
120–140	$0,7 \cdot 10^{-4}$

На нахождение водорастворимого (и растворимого в кислоте) бора в почвах влияет рН водных растворов почв, причем в кислых почвах содержится наименьшее количество извлекаемого водой и усвояемого бора. Наибольшее количество усвояемого бора (в частности водорастворимого и главным образом растворимого в слабых кислотах) находится в почвах с большим содержанием коллоидной фракции.

Таблица 18
Содержание водорастворимого бора в почвах
(в %)

Страны, где изучались почвы, и число определений*	Пределы содержания	Среднее содержание	Авторы
С С С Р			
Разные почвы (8)	$1 \cdot 10^{-5}$ – $1,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Е.В. Бобко, Матвеева, 1936–1937
С Ш А			
Южная Калифорния (10)	$2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	Scott, Webb, 1932
» » (3)	$3,0 \cdot 10^{-5}$ – $2,1 \cdot 10^{-3}$	—	Kelley, Brown, 1928
Зап. Виргиния (43)	$2,3 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	Schaller, 1948
Орегон (229)	$5 \cdot 10^{-5}$ – $7,5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	Jordan, Powers, 1947
Калифорния и другие гумидн. обл. (34)	$5 \cdot 10^{-5}$ – $1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Whetston, Robinson, Byers, 1942
Разные штаты (10)	$2 \cdot 10^{-6}$ – $2,3 \cdot 10^{-5}$	—	Cook, Wilson, 1918
Калифорния (11)	$3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Haas, 1944

Таблица 18 (окончание)

Страны, где изучались почвы, и число определений*	Пределы содержания	Среднее содержание	Авторы
В е л и к о б р и т а н и я			
Канада, Онтарио	$1 \cdot 10^{-4}$ – $6,3 \cdot 10^{-4}$	—	Ferguson, Wright, 1930
То же	$4 \cdot 10^{-6}$ – $5,65 \cdot 10^{-4}$	—	Gardiner, 1940
Британская Колумбия (9)	$4 \cdot 10^{-6}$ – $3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	Atkinson, Wright, 1942
То же	$9 \cdot 10^{-6}$ – $3,3 \cdot 10^{-5}$	—	Woodbridge, 1940
Г е р м а н и я			
Разные почвы (7)	$6 \cdot 10^{-6}$ – $3,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	Krügel, Dreyspring, Lotthammer, 1941
И т а л и я			
Разные почвы (100)	$6 \cdot 10^{-6}$ – $1,9 \cdot 10^{-4}$	—	Salto, 1941
Почвы бороносных областей (10)	$2,5 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-3}$	—	Luchetti, 1938
И н д и я			
Бенгалия (26)	$4 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	Ghani, Fazlul Haque, 1945

* Здесь и дальше в скобках — число проанализированных образцов почв

Почвы, бедные коллоидной фракцией, бедны и извлекаемым водой и кислотой бором (так называемым «усвояемым» растениями). Уитстон с сотрудниками, подробно изучивший кислоторастворимую часть бора в почвах, указывает на параллелизм между содержанием растворимого (в кислотах) бора почв и величиной

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3}.$$

В общем, и в наших почвах это правило оправдывается: если водорастворимый бор составляет около 10%, то кислоторастворимая часть бора составляет нередко 50–90% всего бора почвы. Например:

Почвы	Общее количество бора, %	Кислоторастворимый бор, % к почве	Кислоторастворимый бор, % к общему бору
Подзолистые	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	15,7
Бурые	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	71,0
Красноземы и желтые (подзол)	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	31,0
Красноземы (пустыни)	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	91,0
Серо-бурые	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	51,0
Черноземы, каштановые	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	65,0

Не растворимую в кислотах часть бора в засоленных почвах, вероятно, представляет бор в соединениях с Са, Mg (например, ашарит), а также в виде турмалина, датолита (в районах их месторождений) в глинистых и других аналогичных почвах.

Бор, не растворимый в кислотах, также находится, вероятно, в решетке силикатов. В частности, известны указания Гольдшмидта на новообразование в осадочных породах борных минералов, например, турмалина, который, кстати, был обнаружен и в почвах равнины (например, в сероземах). Фиксация бора из почвенных растворов

происходит путем сорбции, причем катионы почвенного раствора и органическое вещество мало влияют на этот процесс. Исключение представляет кальций $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, который значительно повышает фиксацию бора почвами, особенно при высоком рН.

Роль организмов (почвенных микробов) и органогенного вещества на фиксацию бора в почвах недостаточно выяснена. В растворах бор находится в виде солей метаборной кислоты.

Некоторые выводы

Резко различаются два разных типа областей на земном шаре, где содержание бора в почвах различно. Первый тип — области с обычным содержанием бора в почвах — древние равнины; второй тип — геосинклинальные области — области недавнего вулканизма с почвами, богатыми бором. Можно назвать несколько подобных областей с борным засолением: Великая пустыня США, штаты Калифорния, Невада, Орегон с болотами и высыхающими озерами, содержащими борные минералы, пустыня Махаве. Все это области сероземов и красных земель пустынь. Сюда же следует отнести южноамериканскую геосинклиналь (Кордильеры) — пустыни Атакама и Тарапака, Средиземноморскую, Индию, Арало-Каспийскую низменность СССР, Иран, Турцию, Италию (Тоскана). Бор из этих областей в той или иной степени выносятся в соседние. Примером может служить ореол рассеяния бора в Lardorella, как видно из графика, полученного Лачетти (Luchetti) (рис. 3).

Уже в пределах первого километра начинается резкое падение содержания бора в окружающих почвах. При этом здесь на расстоянии 1 км отношение растворимого в воде бора ко всему бору в почве составляет 1 : 10, а далее это отношение изменяется до 1 : 2. Вместе с тем содержание в почвах CaCO_3 в 8 точках в пределах 1 км составляет 28,87%, а далее падает до 17,5%. Отсюда видна зависимость содержания растворимого бора от содержания CaCO_3 в почвах.

В пределах Русской равнины ясно намечаются две почвенные области: с обычным (или низким) содержанием бора и с высоким содержанием бора, с признаками борного засоления.

Наиболее богаты бором почвы нашего Юга — засоленные каштановые, сероземы, солонцы и солончаки прикаспийских степей и полупустынь и, вероятно, почвы бессточной Арало-Каспийской области. В этом отношении эти почвы напо-

минают, как мы уже говорили, почвы Южной Калифорнии (бор ирригационных вод, например, долины Сан Джакин) и пустыни западных штатов Сев. Америки. Здесь содержание бора достигает $n \cdot 10^{-2}\%$.

Далее идут черноземы и каштановые почвы, содержание бора в которых достигает $n \cdot 10^{-3}\%$. Подобное же содержание бора встречается в черноземах и каштановых почвах (или их аналогах) США и других мест. Все остальные почвы Русской равнины — тундры, подзолистые и серые лесные содержат обычно $n \cdot 10^{-4}\%$ бора. Исключительно бедны бором почвы на песчаных террасах рек.

Насколько можно судить по двум почвенным разрезам, наши красноземы содержат мало бора. Содержание бора в тропических почвах в областях дождей не ясно. Казалось бы, что

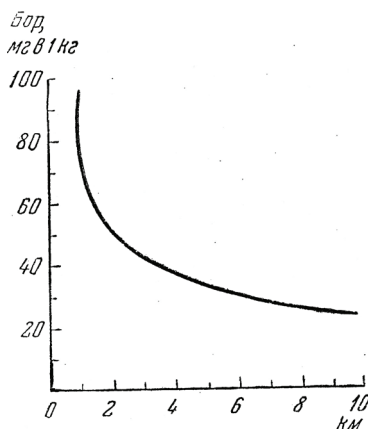


Рис. 3. Содержание бора в почве Lardorella на разных расстояниях от соффиони.

он целиком должен быть унесен водами. Почвы, образовавшиеся на массивных породах (исключая породы, содержащие много тур-малина, дактолита и других борных минералов), всегда бедны бором. Наоборот, почвы, образовавшиеся на обломочном материале, известняках, сланцах и особенно на морских глинах, как правило, относительно богаты бором. Здесь уместно сказать, что повышенное содержание бора наблюдается в серпентинитах, например, у нас в серпентинитах вдоль горного Урала ($n \cdot 10^{-10}\%$).

Что касается распространения бора по горизонтам почв, то в большинстве наших почв горизонт А содержит бора несколько больше, чем нижележащие горизонты. Однако засоленные почвы, особенно солонцы и солончаки прикаспийских степей, содержат много бора и в более глубоких горизонтах — В и С (порода).

Содержание бора в наших почвах можно сравнить с содержанием его в почвах других стран и областей.

Прежде всего видно, что содержание бора в почвах, в общем, выше среднего содержания его в породах земли и равно $3 \cdot 10^{-40}\%$ В. Среднее содержание бора в русских почвах (имея в виду все горизонты) равно $6 \cdot 10^{-40}\%$, а вместе с засоленными южными почвами — около $5,0 \cdot 10^{-30}\%$. Обращает внимание более низкое в среднем содержание бора в почвах Средней и Северной Европы по сравнению с почвами США. В табл. 19 представлены главным образом данные, относящиеся к центральным и западным штатам Сев. Америки, связанные с бороносными областями, расположенными в пределах североамериканской геосинклинали.

Наоборот, как указывает Ветстон (Whetston), почвы штатов атлантического берега от Майн до Флориды (восточнее, вдоль Аппалачей), особенно штатов области Великих озер (Мичиган, Висконсин, Миннесота — подзолистые почвы; материнская порода — нередко гранит), и берега Гольфа до Техаса беднее бором, чем почвы западных штатов, очевидно, напоминая в этом отношении почвы Русской равнины и равнину Западной Европы. Можно полагать, что среднее содержание бора для всех почв близко к $1 \cdot 10^{-3}-2 \cdot 10^{-3}\%$ (из 500 определений).

Водорастворимый бор составляет, как мы видели выше, около 10% общего. В областях с борным засолением количество водорастворимого бора значительно увеличивается и нередко составляет около 80% общего. Как высокое содержание бора в ирригационных водах, так и недостаток водорастворимого бора вызывают своеобразное страдание растительного покрова.

Остается напомнить, что некоторое количество бора привносится из атмосферы. Этот процесс особенно заметен вблизи берегов моря. Так, например, Эдельман (Edelman) нашел, что в Голландии в течение года с дождями привносится бора около 25 г на 1 га почвы.

6. ФТОР, БРОМ И ИОД В ПОЧВАХ

ФТОР

В кислых породах — гранитах, гнейсах — содержится фтора около 0,08%*, главным образом в слюдах, роговой обманке, CaF_2 ; в основных породах фтора несколько меньше. Главным минералом, концентрирующим F в базальтах, габбро, нефелиносиенитах, является апатит, причем здесь отношение $F : P = 1 : 10$, тогда как в земной коре это отношение равно $6 : 10$. При разрушении горных пород указанные минералы, а также криолит, турмалин и другие, содержащие F, переходят в почвы.

* Вассерштейн (Wasserstein) для гранитов докембрия находил F в среднем 0,08%. Интересно, что Ландергрэн (Landergrén) находил и в древних породах больше бора. История бора и фтора в вулканических процессах связана. Напомним о существовании BF_3 .

Таблица 19
Содержание бора в почвах разных стран
(в %)

Почвы и число определений	Общий бор		Водорастворимый бор		Автор
	Пределы содержания	Среднее содержание	Пределы содержания	Среднее содержание	
С С С Р					
Почвы Русской равнины (42)	$5 \cdot 10^{-5}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	—	—	Виноградов, 1946
Горизонт А тех же почв (15)	$1,8 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$ – $1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	Синякова, 1939
Засоленные почвы Юга (12)	$1,2 \cdot 10^{-3}$ – $2,2 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$ – $1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	Цейтлин, 1939
Почвы сероземн. зоны (16)	$1,7 \cdot 10^{-3}$ – $1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$ – $4,1 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	Синягин, 1946
С Ш А					
Штат Висконсин (3)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	Berger, Truog, 1939
Штаты Иллинойс и Джорджиа (20)	$5 \cdot 10^{-4}$ – $5,2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$ – $1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	De Turk, Olson, 1941
Разные штаты (118)	$4 \cdot 10^{-4}$ – $8,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$ – $1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Whetston, Robinson, Byers, 1942
» » (6)	$2,8 \cdot 10^{-3}$ – $6,8 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$ – $2,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Mc Hargue, Hodkiss, 1941–1942
Флорида (132)	$1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-3} *$	$(1 \cdot 10^{-2})$	—	—	Rogers, Gall, Gaddum, Barnett, 1939
Калифорния (10)	$3,9 \cdot 10^{-4}$ – $2,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$ – $1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	Eaton, Wilcox, 1939
Нью-Джерси (40)	$1,6 \cdot 10^{-3}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	Reeve и др., 1944
Разные штаты (9)	$2 \cdot 10^{-6}$ – $2,3 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	Carrigan, Rogers, 1940
Нью-Джерси (20)	$1,8 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	—	—	Bear, 1951
И н д и я					
Почвы Пенджаба (6)	$2,8 \cdot 10^{-3}$ – $8,6 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	Sastry и др., 1944
» » Бенгалии (26)	$3,3 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	—	$4,5 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	Ghani и др., 1945
» » разные (82)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	—	—	Ramamoorthy и др., 1946

* Спектрально, ориентировочно

Таблица 19 (окончание)

Почвы и число определений	Общий бор		Водорастворимый бор		Автор
	Пределы содержания	Среднее содержание	Пределы содержания	Среднее содержание	
Южная Америка					
Гавайи, острова (18)	$6 \cdot 10^{-4}$ – $5,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$ – $3,2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Tanada, Dean, 1942
» (20)	$1 \cdot 10^{-3}$ – $6 \cdot 10^{-3}$	—	$2 \cdot 10^{-5}$ – $2,6 \cdot 10^{-4}$	—	Dean, 1941
Чили	—	—	—	—	Urzuu, 1939
Франция					
Из разных мест (18)	$7 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	—	—	Bertrand, Silberstein, 1939
» (52)	$3 \cdot 10^{-5}$ – $4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	—	Tavernier и др., 1952
Германия					
Разные почвы (13)	$1,7 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	—	—	Goldschmidt, Peters, 1932
Швейцария					
Разные почвы (31)	$3,5 \cdot 10^{-4}$ – $1,5 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$ – $4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Hasler, 1942
Польша					
Разные почвы (35)	$1 \cdot 10^{-5}$ – $1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	—	—	Terlikowski, Nowicki, 1932
» (55)	$1,3 \cdot 10^{-4}$ – $3,3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	—	—	Musierowicz, Rut, 1948
Чехословакия					
Почвы Нимбурка (85)	$8 \cdot 10^{-4}$ – $7,5 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$ – $4,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	Koppová Duchon, 1949
Япония					
Разные почвы (116)	$1,5 \cdot 10^{-4}$ – $5,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$ – $1,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Hiroi, 1948
Норвегия					
Разные почвы (16)	$1,4 \cdot 10^{-4}$ – $6,7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$ – $7,6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Gaarder и др., 1947
Швеция					
Разные почвы (6)	$2 \cdot 10^{-3}$ – $3,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$ – $7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	Philipson, 1953

По нахождению в почвах фторсодержащих минералов некоторые исследователи пытались составить представление о содержании F в разных почвах.

Особенно много вносится в почву F с апатитами и другими фосфоритами как при рассеянии фторапатита, так и в результате того, что OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} со временем замещаются в них на F из циркулирующих почвенных вод или из воздуха; таким образом, именно фосфориты являются фиксаторами-поглотителями фтора, играя в этом отношении в геохимическом цикле фтора важную роль*. Однако значительным источником F в биосфере являются вулканические кислые дымы, содержащие большие количества HF. Поэтому во всех районах недавнего и современного вулканизма (Индонезия, Везувия, Катмея, Геклы в Исландии, Килауэ, вулканов Мексики, Южной Америки и многих других) все воды, породы и почвы содержат заметно повышенное количество F. Именно с этими районами связано заболевание флюорозом людей и животных, особенно после извержений.

HF этих газов связывается фосфоритами. Частично HF сносится в почвы метеорными водами. Макинтайр (McIntire) удалось, наконец, определить и те количества F, которые поступают с дождями за год, — в среднем это составляет около 2 г F на 100 м² почвы (в Теннесси).

В почвах качественно F обнаружен уже давно, но систематические наблюдения стали производиться лишь в последние 10–15 лет, после того как был найден колориметрический метод определения F (с ализарином S и др.).

Фтор в почвах СССР

Как видно из табл. 20, содержание фтора в почвах Советского Союза равномерно колеблется в пределах 0,003–0,032, составляя в среднем 0,02%.

Таблица 20
Содержание фтора в почвах СССР
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт, см.	Содержание фтора
П о ч в ы т у н д р ы			
42	Горная тундра	0–25	0,015
		25–45	0,011
		45–65	0,012
44	Подзолистая гумусо-иллювиальная	0–3	0,003
		3–6	0,015
		6–25	0,015
43	Торфяно-глесвая	0–15	0,027
		15–25	0,013
		25–50	0,011
П о д з о л и с т ы е			
35	Среднеподзолистая суглинистая	0–10	0,021
		35–45	0,015
		55–65	0,017
37	Подзолистая на ленточных глинах	A ₁	0,021

* Между $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и GaF_2 при pH=1–3 идет обмен с образованием фторапатита.

Таблица 20 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт, см.	Содержание фтора
38	Подзолистая на валунном суглинке	A ₂	0,017
		B	0,015
		A ₁	0,029
		A ₂	0,025
		B	0,028
Л е с н ы е			
2	Выщелоченные серые лесные глинистые	0–5	0,032
		20–25	0,013
		40–45	0,018
		75–80	0,015
23	Бурые лесные	0–5	0,021
		32–40	0,013
Ч е р н о з е м ы			
3	Глинистый обыкновенный	0–5	0,020
		24–32	0,017
		80–88	0,015
5	Суглинистый	0–5	0,024
		45–50	0,013
		100	0,015
9	Приазовский (мощный)	0–5	0,022
		40–45	0,018
		90–95	0,021
		130–140	0,020
К а ш т а н о в ы е и с е р о з е м ы			
15	Светло-каштановые	0–5	0,032
		30–35	0,011
		60–65	0,010
		110–115	0,012
19	Серозем (пустыни)	0–5	0,020
		65–70	0,015
		160–170	0,017
К р а с н о з е м ы			
32	Батумский ботанический сад	0	0,014
		40–50	0,012
		90–100	0,011
34	Из-под рододендрового леса	0	0,007
		40–50	0,015

В большинстве случаев отмечается тенденция к увеличению содержания фтора в подпочве. Наиболее заметно увеличение содержания фтора в горизонте А некоторых почв, что, вероятно, связано с накоплением в этом горизонте трудно разлагающихся фторсодержащих минералов (слюды и др). В песчаных почвах фтора меньше, в глинистых больше. Робинсон (Robinson) и Эджингтон (Edgington), как правило, наблюдали для 30 профилей почв США также повышение содержания фтора к подпочве. Содержание фтора в почвах разных стран приводится в табл. 21.

Таблица 21
Содержание фтора в почвах разных стран
(в %)

Страна	Число определений	Минимум — максимум	Среднее содержание	Автор
СССР	46	0,003–0,032	0,020	Виноградов, Данилова, 1947
США	16	0,01–0,15	0,025	Steinkoenig, 1919
»	16	0,003–0,034	0,015	McIntire, 1942
»	137	0,001–0,707	0,029	Robinson, Edgington, 1946
Новая Зеландия	23	0,0063–0,054	0,02	Gemmell, 1946

На основании примерно 250 определений можно считать, что среднее содержание фтора в почвах составляет около 0,02%, т.е. ниже, чем среднее содержание F в литосфере. Это указывает на то, что F извлекается из почв при разрушении фторсодержащих пород и минералов и что этот процесс несколько превалирует над процессом привноса F в почву из атмосферы. Вымыванию F способствуют щелочные воды.

Но известны области земного шара с очень высоким содержанием F в почвах. Это, во-первых, области бывшего или современного вулканизма, о чем мы говорили выше, во-вторых, области, где происходит рассеивание фторапатита. Так, например, подобное снабжение почв фторапатитом происходит в Сев. Африке (Марокко) и в других местах, где установлены залежи фторапатита (США, СССР — Кольский полуостров и т.д.). Почвы этих областей содержат свыше 0,1% F. Почвенные и грунтовые воды здесь также богаты F. Все это вызывает у местного населения заболевание флюорозом*, эндемии которого возникают при содержании F в почвах свыше 0,05% (или в питьевых водах свыше $5 \cdot 10^{-5}\%$). С другой стороны, при недостаточном содержании в водах фтора возникает другое страдание человека и животных — кариес зубов.

Форма нахождения F в почвах не изучена. Но, по-видимому, растворимая часть F очень незначительна. F находится в апатите, слюдах, причем главная масса содержится в тонкой фракции почв. По Робинсону и Эджингтону, в шести почвах, содержащих в среднем около 25% коллоидов, содержалось 0,027% фтора, а в коллоидной фракции — 0,062%.

БРОМ

Основным источником Cl, Br, F, J и многих других химических элементов на поверхности земли, как уже указывалось, являются вулканические газы. Кристаллические породы земной коры содержат мало этих элементов; отношение в них Cl : Br ~ 200 (табл. 22).

* Известны растения, как, например, чайный куст, которые накапливают фтор. *Dichapetalum cymosum* содержит ядовитое вещество состава — калиевая соль моно фторуксусной кислоты.

Таблица 22
Содержание хлора, брома и иода в различных средах
(в %)

Среда	Cl	Br	J	Отношение Cl : Br
Кристаллические породы	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	~ 200
Осадочные (глины)	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$?
Море	1,90	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	300
Атмосфера	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-7}$	10
Осадки атмосферы	$9 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	200–300
Реки	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-7}$	Около 1000
Растения суши	$3 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$?

Какие же процессы на земле нарушают это обычное отношение Cl : Br? Из них можно назвать: нарушение в результате разной растворимости некоторых солей Br и Cl; различная сорбция Cl и Br различными породами и природными телами; разбавление природных растворов Cl и Br и других форм водами с NaCl, засоление; морская садка солей — галогенез. Последний процесс является наиболее мощным в смысле разделения Cl и Br. После садки NaCl в рапе озера концентрируется бром. В осажженной соли отношение Cl : Br превышает 10 000, а в рапе ~ 30 , с рапой связано образование бромхлорных подземных вод. Другой, противоположный процесс — засоление растворами NaCl после растворения твердой соли, практически свободной от брома. В этом случае отношение Cl : Br также достигает значений, превышающих 10 000. Резко различны по растворимости солей Br и Cl в природных условиях не наблюдается, и поэтому растворимость не влияет на отношение Cl : Br в природных условиях. Наконец, о сорбции, селективном захвате породами хлора или брома. Оказывается, несмотря на большее химическое сходство между Cl и Br, чем между Br и J, и обычно совместную их геохимическую историю, известен процесс, разделяющий эти элементы и нарушающий отношение Cl : Br. Это — сорбция брома органическим веществом илов, почв и особенно торфами. Cl при этих условиях не накапливается; накапливается Br и отношение Cl : Br уменьшается. Здесь свойства брома в известной степени напоминают свойства иода, которого в гумусированной почве содержится в десятки раз больше, чем в породе, на которой эта почва образовалась. Вероятно, при этом торфы не сорбируют в собственном смысле этого слова Br (и J), а образуются прочные соединения с веществами, подобными фенолам. Этот бром не растворяется водой и остается в недоступной растениям форме.

Если исключить все эти процессы, о которых мы только что говорили, отношение Cl : Br в природных водах, метеорных осадках, породах, растениях, животных и т.д. приближается к отношению Cl : Br в морской воде, равному 300, т.е. к обычному нормальному отношению*.

Распределение Br в почвах не было до сего времени изучено. В нашей лаборатории Л. С. Селиванову впервые удалось систематически изучить геохимию брома, причем он заметил нарушение отношения Cl : Br в природе в присутствии органического вещества. Эти работы были продолжены, и мы, таким образом, располагаем в настоящее время убедительным материалом в этом отношении для различных почв и торфов.

* Однако бром концентрируется в морских организмах.

Биогеохимическая роль Вг недостаточно изучена. Помимо того, что Вг концентрируется организмами моря (водорослями, губками, кишечнополостными и др.), мы обращали внимание на то, что, например, ныне пресноводная водоросль *Cladophora Sauteri* — одна среди многих растений, населяющих озера (например, озера Заболайское, Верестово, Васильевское и др.), — концентрирует Вг. Мы высказали предположение, что *Cladophora S.* сохранила это свойство от морских времен, когда была перенесена ледниками на континенты, в пресные воды.

Бром в почвах СССР

Почвы тундры. Во всех трех почвенных разрезах содержание Вг соответствует содержанию иода. Содержание Вг (и J) пропорционально количеству органического вещества в этих почвах. В тех случаях, когда горизонт А, как, например, в разрезе № 44, представлен песками, количество брома и иода в нем резко падает. Поэтому горизонт А, как правило, самый богатый по Вг (и J). Таким образом, бром, как и иод, в отличие от хлора, концентрируется или, точнее, фиксируется в почвах органическим веществом. Как мы ниже увидим, при этом, по-видимому, образуются прочные химические соединения, не вымываемые водами. Здесь совместный геохимический путь брома и хлора расходится, и Вг идет параллельно J; отношение Вг : J приближается к 1 (вместо Вг : J в породах около 10), а отношение Cl : Вг уменьшается (табл. 23).

Таблица 23
Содержание брома и иода в почвах тундры
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Бром	Иод	Отношение Вг : J	Углерод
44	Подзолистая гумусо-иллювиальная	A ₀	4,4 · 10 ⁻⁴ (4,71)	3,4 · 10 ⁻⁴	1,3	38,0
		A ₂ (песок)	6,6 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻⁵	3,3	2,0
		B	4,3 · 10 ⁻³	4,2 · 10 ⁻³	1,0	11,5
		C	2 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	1,0	2,5
43	Торфяно-глеевая	A ₁	2 · 10 ⁻³	1,76 · 10 ⁻³	1,2	24,8
		B	2,4 · 10 ⁻⁴	7,5 · 10 ⁻⁴	0,3	6,06
42	Почвы горной тундры	A ₀	1,78 · 10 ⁻³	1,27 · 10 ⁻³	1,4	17,8
		B	2,9 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻⁴	1,5	5,48
		C	2,2 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻¹	0,7	2,50

Подзолистые почвы, содержащие малое количество органического вещества, соответственно содержат и очень мало брома (и иода). Отношения Вг : J те же, что и в тундровых почвах. Отношение Cl : Вг в гор. А, где идет фиксация Вг органическим веществом почв, приближается к 1, а в более глубоких горизонтах почв это отношение повышается до 180, т.е. приближается к Cl : Вг в породах (табл. 24).

Таблица 24
Содержание брома, иода и хлора в подзолистых почвах
 (в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Бром	Иод	Хлор	Отношение		Углерод
						Cl : Br	Br : J	
37	Подзолистая на ленточных глинах	A ₂	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	17,0	0,7	0,13
		B	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	160,0	4	0,1
38	Подзолистая на валунах	A ₂	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	38,0	0,5	0,07
		B	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	180	0,13	0,0
35	Среднеподзолистая	A	—	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	18	—	—
		B	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	25	—	—
		C	$7,6 \cdot 10^{-5}$	—	$1,9 \cdot 10^{-3}$	50	—	—
			$3,1 \cdot 10^{-5}$	—	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
46	Суглинистая подзолистая	A ₁	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,6	—
		B	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	—	—	1,1	—
		C	$1 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	—	—	2,0	—
			$9 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,4	—

Серые лесные почвы, подобно подзолистым почвам, бедны бромом; гор. А несколько богаче им. Отношение Cl : Br повышается к нижним горизонтам почв. Следует отметить трудность точного определения Br при его содержании 10⁻⁵% (табл. 25).

Таблица 25
Содержание брома, иода и хлора в серых лесных почвах
 (в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Бром	Иод	Хлор	Отношение		Углерод
						Cl : Br	Br : J	
61	Серая лесная	A ₀	$3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,7	—
		A ₁ —A ₂	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	—	—	1,0	—
		A ₂ +B ₁	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,23	—
		B ₂ +B ₃	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	—	—	4	—
		BC ₁ +C ₂	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,26	—

Таблица 25 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Бром	Иод	Хлор	Отношение		Углерод
						Cl : Br	Br : J	
62	Серая лесная	A	$5,69 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	6,0	0,85	3,73
		A ₁	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	46	0,16	1,0
		B	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	50	0,30	0,39
		C	$(4,4 \cdot 10^{-5})$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	(40)	0,37	0,03
			$(3,3 \cdot 10^{-5})$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	(60)	0,5	0,0

Черноземы. В черноземах содержание брома (и иода) довольно высокое и только в подпочве-породе оно снижается до $10^{-5}\%$; отношение Cl : Br растет к нижним горизонтам (табл. 26).

Таблица 26
Содержание брома, иода и хлора в черноземах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Бром	Иод	Хлор	Отношение		Углерод
						Cl : Br	Br : J	
3	Глинистый обыкновенный чернозем	A ₁	$9,10 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	5	1,5	6,3
		A ₂	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	7	0,6	4,15
		B	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	—	—	3,0	1,82
		C	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	6,3	1,2	3,69
5	Суглинистый, чернозем	B	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	10	0,8	1,49
9	Приазовский чернозем	A	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	12,5	0,58	3,27
		B	$8 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	3,0	1,1	1,18
		C	$9 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	22	0,2	0,21

Каштановые почвы и сероземы. Каштановые почвы по содержанию брома и иода напоминают черноземы.

Сероземы бедны бромом и иодом; отношение Br : J то же, около 1. Так как и каштановые почвы и сероземы засолены, особенно в нижних горизонтах, отношение Cl : Br увеличивается до 800, что является верным признаком засоления хлористым натрием. В солонцах, и особенно в солончаках, на этих почвах содержание Br увеличивается, таким образом, не за счет брома органического вещества, а за счет увеличения солей (NaCl, Br⁻); отношение Cl : Br доходит до 1000 и больше (табл. 27).

Таблица 27
Содержание брома, иода и хлора в каштановых почвах,
сероземах и красноземах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Бром	Иод	Хлор	Отношение		Углерод
						Cl : Br	Br : J	
15	Светло-каштановые почвы	A	$1 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	25	0,15	1,81
		B	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-2}$	670	0,15	0,0
		C	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	5	1,8	0,0
			$8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	275	0,45	0,0
19	Серозем пустынный	A	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	35,7	0,7	0,32
		B	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	860	0,11	0,03
32	Красноземы	A	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	5,0	1,1	1,54
		C	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	100	0,4	0,0
34	Красноземы из-под рододендрового леса	A	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	4,0	2,4	10,8
		B	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	12,0	0,7	0,0

Таблица 28
Содержание брома, иода и хлора в солончаках и др. почвах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Бром	Иод	Хлор	Углерод
23	Бурая лесная	A	—	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	1,46
14	Темно-каштановая	A	$1,92 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
13	Солончак из поймы Маныча	A	$4,06 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
20	Солонцеватый серозем	A	$4,42 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
16	Столбчатый солонец	A	$1,03 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
17	Корковый солонец	A	$9,54 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
18	Солончак	A	$1,42 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
24	Датолитовый пласт, гора Бык	—	—	$8 \cdot 10^{-5}$	—	—
31	Около Чиатур (черная от Mn)	—	—	$5,5 \cdot 10^{-4}$	—	—

К р а с н о з е м ы . Чем больше органического вещества в этих почвах, тем больше Br (и J).

Концентрация брома органическим веществом почв

Как видно из данных по почвам, содержание Br в гумусовых горизонтах наибольшее. Содержание же Cl, как правило, по всему профилю более или менее одинаково, т.е. практически не зависит от содержания органического вещества. Поэтому отношение Cl : Br в верхних горизонтах почв резко нарушается и от близкого к 300 изменяется до 15–20. Таким образом, устанавливается еще один природный процесс разделения путей геохимической миграции Cl и Br, нарушения отношения Cl : Br почвами. С другой стороны, для почв мы должны считать характерным для верхних горизонтов отношение Cl : Br близким к 20, а отношение Br : J равным 1 и меньше. Характер соединений брома в почвах с гумусом не изучен.

Эта закономерность резко выражена в торфяных почвах и торфяниках, где она была изучена Л. С. Селивановым. Торфа и торфяные почвы содержали Br до $6 \cdot 10^{-3}\%$. Приводим некоторые данные из работ Л. С. Селиванова (табл. 29).

Таблица 29
Содержание брома и хлора в торфах
(в % на вещество, высушенное при 103–105°)

Место взятия проб	Глубина	Зольность	Органиче- ский углерод	Бром	Хлор	Отношение органическо- го вещества (Br x 1000)
Ст. Соколовская, Сев.ж.д.						
Низинный торф	1,5 м	5,75	—	$7,17 \cdot 10^{-3}$	0,020	13,1
То же	Поверхность	18,94	38,60	3,79	0,032	21,4
» »	0,75 м	9,85	45,41	1,90	—	48,1
» »	1,40 »	7,54	48,05	2,32	0,043	39,8
Куп - Сола, Мар. АССР						
Верховой торф	0,20–0,25 м	13,51	42,30	5,65	—	15,3
То же	0,70–0,75 »	22,42	39,05	3,63	—	21,4
Кожла - Сола, Мар. АССР						
Низинный торф	3–6 см	18,40	38,97	4,74	—	17,2
То же	27–30 см	31,70	32,87	2,18	—	31,4
Новгородский болотный пункт	Поверхность	10,84	—	1,49	0,026	59,2
Минская болотная станция БССР	—	16,91	—	2,12	0,014	39,8
То же	—	11,17	—	2,56	—	34,4
Приднепровский болотный пункт	—	14,03	—	1,27	0,028	67,7
Орехово - Зуево, Моск. обл.	—	13,20	—	1,56	0,036	55,6

Отношение Cl : Br в торфах и торфяных почвах в среднем уменьшается вследствие связывания брома и выноса хлора водой. Этот бром торфов не вымывается

и не выжимается с водой под давлением (как и иод); он не вымывается и горячей водой. Вот почему и влажные почвы севера и промываемые тропическими дождями, богатые гумусом почвы юга богаты бромом (и иодом, табл. 30).

Бромиды сорбируются торфами. По мере старения торфов количество брома в них несколько уменьшается.

Откуда же поступает бром в торфа?

Опережая несколько изложение, скажем, что иод в почвах и торфах накапливается вследствие связывания его из атмосферы либо непосредственно, либо через растения (которые его поглощают из атмосферы).

Источниками брома могут быть также опад листьев и бром метеорных осадков, приносимый главным образом с дождями.

Л. С. Селиванов провел у нас определения содержания Br (Cl и J) в листьях и хвое деревьев, опад смешанного леса, лесной подстилке и, наконец, в минеральном горизонте почвы. Результаты определений приводятся в табл. 31 и 32.

Таблица 30
Содержание хлора, брома и иода в торфах
(в %)

№ образца	Место сбора образцов	Почвы	Глубина, см.	Органический углерод	Хлор	Бром	Иод
106	Берег Малого Медвежьего озера	Дернина	Поверхность	44,99	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	—
107	То же	Слабо разложившийся торф	20–22	46,49	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	—
108	» »	То же	55–60	50,77	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$	—
151	Берег оз. Орлово	Дернина	Поверхность	46,14	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,64 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$
152	То же	Слабо разложившийся торф	30	42,72	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$5,07 \cdot 10^{-4}$
153	» »	Относительно хорошо разложившийся торф	55–60	45,96	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-4}$
23	Торфяник близ ст. Соколовская, Сев. ж. д.	Разложившийся торф	Поверхность	38,60	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,79 \cdot 10^{-3}$	—
24	То же	То же	75	45,41	—	$1,90 \cdot 10^{-3}$	—
25	» »	» »	140	48,05	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	—
—	Куп-Сола, Матвейская АССР	» »	20–25	42,30	—	$5,65 \cdot 10^{-3}$	—
—	То же	» »	70–75	39,05	—	$3,63 \cdot 10^{-3}$	—
172	Торфяник близ ст. Храпуново	» »	5	45,82	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$9,49 \cdot 10^{-4}$	—
173	То же	» »	45	53,90	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8,68 \cdot 10^{-4}$	—
174	» »	» »	100	54,34	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	—
175	» »	» »	155	57,34	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,95 \cdot 10^{-4}$	—

Таблица 31
Содержание брома в торфяниках
(в % на сухую почву)

Место сбора образцов	Характер торфяника	Глубина, см.	Содержание в %
Заторфовывающийся берег Малого Медвежьего озера	Дернина торфяного болота	Поверхность	$1,15 \cdot 10^{-3}$
То же	Слабо разложившийся торф	20–22	$1,38 \cdot 10^{-3}$
» »	То же	55–60	$3,21 \cdot 10^{-3}$
Низинный торфяник близ ст. Соколовская, Сев. ж. д.	Хорошо разложившийся торф с остатками водных растений	Поверхность	$3,79 \cdot 10^{-3}$
То же	То же	75	$1,90 \cdot 10^{-3}$
» »	» »	140	$2,32 \cdot 10^{-3}$
Верховой торфяник близ Куп- Сола Марийской АССР	Хорошо разложившийся торф с остатками древесной расти- тельности	20–25	$5,65 \cdot 10^{-3}$
То же	То же	70–75	$3,63 \cdot 10^{-3}$

Наиболее богатой бромом оказалась лесная подстилка. Если бы увеличение содержания брома в подстилке леса было обусловлено исключительно привносом его атмосферой, то привнос дал бы установленное количество брома в очень короткое время — в несколько лет. Вероятнее, что бром привносится в гумусированный слой почвы (и там накапливается в количествах, превышающих раз в 10 его содержание в растениях) растительными остатками, в которых он прочно связан. Так, например, *Cladophora Sauteri* содержала легко отмываемого Br (клеточный сок, выжимки) всего около $1 \cdot 10^{-4}\%$, а остаток выжатой водоросли — около $6 \cdot 10^{-2}\%$. Очевидно, имеется два источника Br в почвах: растительный опад и метеорные осадки. Однако строго установить пай Br, привносимого в почву растительностью, опадом, и пай Br, привносимого метеорными осадками, не представляется сейчас возможным. Остается один совершенно твердо установленный факт — связывание Br торфами, почвами и расхождение здесь путей миграции Br и Cl.

Некоторые выводы

Поведение брома в почвах характеризуется тем, что отношения Cl : Br и Br : J вследствие захвата брома гумусом, торфяниками уменьшаются и вместо ~200 и ~10 становятся соответственно 10–20 и 1–0,1. Значение этих отношений в почвах с глубиной растет к более нижним горизонтам и достигает обычного отношения в породах. Концентрация брома в почвах соответствует содержанию в них органического вещества (подобно иоду) Поэтому наблюдается и известное соответствие в содержании брома и иода в почвах. Так, богатые бромом торфяные почвы богаты и иодом. Отражением этого процесса является и высокое относительно хлора содержание брома вообще в осадочных породах, всегда содержащих органическое вещество.

На основании наших определений брома в почвах среднее его содержание близко к $10^{-4}\%$. В торфяниках содержание брома повышается иногда до $10^{-2}\%$, а в среднем составляет $n \cdot 10^{-3}\%$, т. е. несколько превышает содержание его в нормальных почвах.

Br накапливается в тонкой фракции почв (параллельно с накоплением иода).

Таблица 32
Содержание хлора, брома и иода в древесных породах и в опаде хвойного и лиственного леса
(в % на абсолютно сухое вещество)

№ образца	Место сбора образцов	Материал	Органический углерод	Хлор	Бром	Иод
—	Болшево, Сев. ж. д.	Ель, древесина	—	—	$1,95 \cdot 10^{-4}$	—
—	То же	» иглы	—	—	$2,59 \cdot 10^{-4}$	—
—	» »	Сосна, древесина	—	—	$1,84 \cdot 10^{-4}$	—
—	» »	» иглы	—	—	$2,39 \cdot 10^{-4}$	—
—	» »	Среднее для хвойных пород	—	—	$2,19 \cdot 10^{-4}$	—
135	Соколовская, Сев. ж. д.	Опад смешанного леса	48,93	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	—
136	То же	Лесная подстилка («мор»)	46,73	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$9,39 \cdot 10^{-4}$	—
137	» »	Верхний минерал. горизонт почвы	3,53	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$	—
164	Болшево, Сев. ж. д.	Опад смешанного леса	47,83	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,26 \cdot 10^{-4}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$
165	То же	Лесная подстилка («мор»)	44,38	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,42 \cdot 10^{-4}$	$4,44 \cdot 10^{-4}$
166	» »	Верхний минерал. горизонт почвы	22,20	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,59 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$
157	Мытищинский лесопарк	Опад смешанного леса	48,94	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	—
158	То же	Гумусовый горизонт	49,69	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$5,02 \cdot 10^{-4}$	—
159	» »	Рыхлый, рассыпчатый торф	43,73	$0,1 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	—

Таблица 32 (окончание)

№ образца	Место сбора образцов	Материал	Органический углерод	Хлор	Бром	Иод
160	» »	Плотный, слежавшийся торф	40,87	$0,1 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	—
—	Марийская АССР	Береза, древесина	—	—	$3,14 \cdot 10^{-4}$	—
—	» »	» листья	—	—	$3,54 \cdot 10^{-4}$	—
—	Большево, Сев. ж. д.	Осина, древесина	—	—	$9,70 \cdot 10^{-5}$	—
—	То же	» листья	—	—	$2,08 \cdot 10^{-4}$	—
—	» »	Среднее для лиственных пород	—	—	$2,43 \cdot 10^{-4}$	—
138	» »	Опад смешанного леса	—	—	$3,16 \cdot 10^{-4}$	—
144	Первушинский завод, Моск. обл.	Опад этого года	50,43	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$
145	То же	1-й горизонт подстилки	47,86	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$
146	» »	2-й горизонт подстилки	27,51	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$4,88 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$
147	» »	Верхний минерал. горизонт почвы	9,54	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$
154	Дер. Марьино, Моск. обл.	Мало разложившийся опад	47,81	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	—
155	То же	Лесная подстилка	38,48	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^{-4}$	—
156	» »	Верхний минерал. горизонт почвы	11,77	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,34 \cdot 10^{-4}$	—

Формы брома в торфах и гумусированной почве не изучены. Этот Br не отмывается горячей водой и, по-видимому, находится в виде металло-иодорганических соединений.

В природных водах содержится около $1 \cdot 10^{-6}\%$ Br. Можно думать, что примерно подобные или меньшие количества брома встречаются и в почвенном растворе. В болотных водах брома меньше — $n \cdot 10^{-7}\%$.

Источником брома в почвах является бром растительного опада. Возможно, известная доля брома вносится в почву непосредственно метеорными осадками.

ИОД

Массивные горные породы, как правило, содержат относительно небольшие количества иода (табл. 33).

Таблица 33
Содержание иода в горных породах
(в мкг/кг)*

Порода	В свежей породе	В выветренной породе	В почве на породе
Базальты	539	1345	2693
Гнейс	380	1320	—
Кварцит	496	1345	8344
Сланцы	407	2693	16150
Известняки	430	540	1970
Пески моренные	970	—	1570
Доломиты	1000	—	2200

Породы, образовавшиеся из массивных горных пород в результате выветривания, содержат больше иода и, наконец, почвы на них — еще больше. Увеличение содержания иода в почвах, илах морей и т. п. по сравнению с породой, на которой они образовались, является примечательной особенностью геохимической истории иода в биосфере.

Нам уже приходилось рассматривать историю иода. Здесь мы ограничимся самыми главными моментами его миграции. Основным источником иода в почвах является иод атмосферы**. Содержание иода в воздухе было известно еще Шатэн (Chatin), который в общем дал правильный план распределения иода и в почвах.

Океан является резервуаром, откуда черпается весь иод атмосферы и транспортируется далее на континент. Разбрызгивание, физико-химические процессы, осебуждающие иод, направляют его в воздух. В 1 м^3 воздуха над океаном содержание иода достигает 10 мкг и больше, как это неоднократно устанавливалось (Виноградов, 1946). В атмосфере иод повторяет историю воздушных масс и атмосферной влаги; испаряясь над океаном, эти массы обрушиваются на континенте и теряют здесь содержащиеся в них соли и иод. Воздух над континентом, как показали исследования, содержит всего около 0,5 мкг I на 1 м^3 .

Поэтому направление ветров, близость моря, количество осадков играют исключительную роль в привносе иода на ту или иную территорию. В 1 л дождевой воды содержится обычно (над континентом) около 1–2 мкг/л I. Произведенные определе-

* МКГ — микрограмм или 10^{-6} грамма.

** И иод продуктов вулканической деятельности.

ния и расчеты показывают, что на 1 м² поверхности почв за год выпадает следующее количество иода (в мкг):

Швейцария	900–2400	Фелленберг (Fellenberg)
США	3000–5000	Линкольн (Lincoln)
Североатлантическое побережье около Великих озер.....	1550–2300	Джексон (Jackson)
Голландия	1500–2300	Хейманн (Heymann)
Германия	2100	Врангель (Wrangell)
»	1200–3650	Грисбах (Griessbach)

Таким образом, за год на 1 га почвы привносится с осадками от 9 до 50 г, вероятно, в среднем для континента около 10 г J.

Растения поглощают иод из воздуха. Фиксация и накопление иода почвами в свою очередь зависят от многих свойств самих почв, к чему мы ниже вернемся.

Общую картину нахождения иода в почвах мира можно легко представить, если обратиться к карте распределения эндемического зоба в разных странах. Прекрасно известно, что с недостаточностью иода в пище связано появление заболевания щитовидной железы у человека и всех животных. Иод находится в гормоне щитовидной железы.

Обычно эндемию связывают с содержанием иода в питьевых водах. Однако иод питьевой воды не является прямой причиной возникновения эндемии зоба. Пресные воды содержат нормально около 1 мкг иода в 1 л. Человек же потребляет с пищей около 120 мкг J в сутки. Объяснение надо искать в том, что иод воды рек, озер, подземных вод и т. д. является показателем содержания иода в породах и почвах бассейна, дренируемого данной рекой. Оно указывает на наличие легко подвижного иода в почвах, усваиваемого местными растениями. Если иода мало в воде реки, в почвенных растворах, его мало и в растительном покрове, а, следовательно, и в растительной пище животных и человека. Таким образом, очень важными факторами являются водный режим данной местности и, следовательно, почвенно-климатические условия. На карте эндемии зоба легко отметить повсеместно очаги в горных странах, а затем и среди равнин, где расположены, в частности, почвы с подзолообразовательным процессом. Так, например, в Евразии в ряде мест вдоль зоны подзолистых почв расположены очаги эндемического зоба. Их нет в соседней, черноземной зоне. В США очаг эндемии около Великих озер располагается в пределах распространения почв на гранитах, подзолистых почв и т. п.

Таблица 34
Содержание иода в почвах в связи с эндемическим зобом
(по Геркусу)

Почвы Новой Зеландии	Население, страдающее зобом, %	Содержание иода, %
Taranaki	4	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Auckland	4	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Dunedin	19	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Clutha Valley	40	$4,0 \cdot 10^{-5}$
South Canterbury	62	$3,0 \cdot 10^{-5}$

Здесь почвы предгорья дают в среднем $9 \cdot 10^{-4}\%$ J, а соседняя область — побережье Атлантического океана (Южная Каролина) — $3,7 \cdot 10^{-4}\%$.

В Голландии почвы северо-западных приморских провинций богаты иодом, а восточных и южных — бедны. Та же картина наблюдается в Новой Зеландии, в Австралии и других местах. Это дает первое представление о распространении иода в почвах.

Таблица 35
Содержание иода в разных типах почв Русской равнины
(в %)

Почвы	Пределы содержания	Среднее
Почвы тундры, торфяные	$2 \cdot 10^{-5}$ – $4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Подзолистые	$5,6 \cdot 10^{-5}$ – $4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Серые лесные	$3 \cdot 10^{-5}$ – $6,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Черноземы, степные и каштановые	$2 \cdot 10^{-4}$ – $9,8 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
Сероземы	$1,3 \cdot 10^{-4}$ – $3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Красноземы субтропиков	$6,4 \cdot 10^{-4}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Причина эндемии в горных местностях также связана с вертикальной зональностью распространения подзолистых или аналогичных им почв. Эти почвы характеризуются нисходящим током почвенных вод, которые выносят растворимые соединения, в том числе и иода, в грунтовые воды и далее в реки.

Таким образом, содержание легко подвижного иода в почвах и эндемия зоба всегда коррелируются (табл. 34). Процесс фиксации и накопления иода почвами зависит от многих свойств почвенного покрова, которые нередко являются решающими. Ниже приводим данные для почв Русской равнины. В определении иода приняли участие М. А. Драгомирова (верхние горизонты почв) и К. Жукова (табл. 35).

Иод в почвах СССР

Почвы Хибин, торфяные почвы. Горизонты A_0 и A_1 этих почв сильно гумусированы и содержат наибольшие количества иода. В почве, представленной разрезом № 44, в горизонте A_2 (почти белый песок) происходит резкое убывание иода, до $n \cdot 10^{-5}\%$; затем содержание иода вновь возрастает в горизонте В и даже горизонте С, причем горизонт В (и отчасти горизонт С) содержит большие количества органического вещества. Здесь прекрасно видна прямая зависимость содержания J от содержания органического вещества в почве, проходящая сквозь всю геохимическую историю иода в биосфере. Торфянистые почвы наиболее богаты J, при этом J в них прочно связан с органическим веществом — торфом.

Содержание брома практически идет параллельно содержанию иода (см. табл. 23).

Подзолистые почвы содержат мало гумуса и, соответственно, мало J. Горизонт А, как более гумусированный, несколько богаче J. Приводим данные М. Ф. Трехлетова для подзолистых почв Карелии, Красноярского края, Бурят-Монгольской АССР, где были взяты пробы из пахотного горизонта. Все пробы содержали среднее или малое количество иода (отметим, кстати, что только около 2–3% J извлекается раствором HCl) (см. табл. 24).

Серые лесные почвы. Здесь наблюдается та же закономерность в распределении иода по вертикальному разрезу, что и в подзолистых почвах. Наиболее бедна иодом порода (горизонт С) (см. табл. 25).

Черноземы и каштановые почвы. В соответствии с более или менее равномерным распределением гумуса по профилю почв иод так же равномерно распределен по всему профилю, с некоторым повышением содержания в горизонте А. Содержание иода в этих почвах заметно выше, чем в лесных и подзолистых. Более явное понижение содержания иода с глубиной отмечается у каштановых почв (см. табл. 26).

Сероземы. При очень незначительном содержании гумуса в верхних горизонтах этих почв пустыни они содержат минимальное количество иода (см. табл. 27).

Красноземы. В слое с большим содержанием листовенного опада и гумуса (разрез № 34) очень высокое содержание иода, напоминающее содержание его в торфяных почвах Хибин.

Влияние близости моря на содержание иода в почвах

Кёлер (Köhler), Ганс (Gans) указывали в своих работах расстояния между берегом моря и местом отбора проб почв для определения иода. Однако они не находили никакой определенной связи между содержанием иода в почвах и близостью к морю (табл. 36).

Таблица 36
Содержание хлора, брома и иода в воздухе и атмосферных осадках
(в %)

Среда	Cl	Br	J	Отношение	
				Cl : Br	Br : J
Воздух приморских областей	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	17	15
Воздух континентальных областей	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	20	10
Атмосферные осадки (дожди, снега) континентальных областей	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	180	6

Многие исследователи находили, что целинные почвы по мере удаления от берега моря содержат меньше Cl и J. Изохлоры, определяемые для почв и подземных вод во многих местах, всегда ведут себя одинаково, располагаясь вдоль берега моря; изохлоры наименьшего значения расположены вдали от берега.

Митчелл (Mitchell) показал, что, например, в почвах Южной Каролины иода содержится больше в предгорье (Аппалачи), чем на побережье Атлантического океана, — соответственно $8,9 \cdot 10^{-4}$ и $3,77 \cdot 10^{-4}\%$ в среднем, как это видно из следующих данных (%):

Горные почвы (на гнейсах, гранитах).....	$8,5 \cdot 10^{-4}$
Верхнее предгорье (на гнейсах, гранитах).....	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Среднее предгорье (на основных диоритах), роговообманковых сланцах).....	$9,0 \cdot 10^{-4}$
Нижнее предгорье (сланцы, основные породы).....	$9,0 \cdot 10^{-4}$
Песчаные бугры.....	$2,74 \cdot 10^{-4}$
Верхняя береговая зона.....	$5,45 \cdot 10^{-4}$
Средняя.....	$4,25 \cdot 10^{-4}$
Нижняя	$2,66 \cdot 10^{-4}$

Как видно, содержание иода определяется не только близостью к морю, но и способностью почвы удерживать иод. Дюнные пески, береговой песок — наиболее бедны иодом. Ремингтон (Remington), Бартов (Bartow) и Колнитц (Kolnits), Хаг (Hague) показали, что картофель на этих почвах содержит в разных зонах параллельные с почвами количества иода.

По Итано (Itano), целинные почвы у берега содержат 1,32% Cl и $2,3 \cdot 10^{-3}\%$ J; в почвах в 10 км от берега хлора содержится 0,1% и иода $5,2 \cdot 10^{-4}\%$; в 15 км — хлора $1 \cdot 10^{-3}\%$ и иода $9,4 \cdot 10^{-5}\%$. Таким образом, в целинных почвах по мере удаления от берега отмечается явное уменьшение хлора и иода. Садовые окультуренные почвы показали менее заметное изменение в содержании иода с удалением от берега: $8,9 \cdot 10^{-4}\%$ у берега и $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ в 15 км. Уменьшение содержания иода с глубиной объясняется влиянием ирригации.

Однако влияние близости моря — привнос иода атмосферой, — как мы уже знаем, имеет существенное значение в смысле накопления иода почвами при наличии свойств почв, способствующих его фиксированию. С другой стороны, влияние близости моря в этом же направлении сказывается и вследствие образования почв на обнаженных морских глинах — донных отложениях. Эти донные осадки, которые мы изучали в свое время, являются исключительно активными концентраторами иода*.

Источником иода иловых осадков моря является морской фитопланктон. Их детрит, богатый иодом, осаждается на дно и накапливается в глинистых осадках; здесь почвы особенно богаты иодом. Примером могут служить почвы, развитые на обнаженных осадках дна Зюдерзее в Голландии, изученные Рейтом (Reith), Кролом (Krul) и другими; содержание иода в них достигало $2 \cdot 10^{-3}\%$.

Породы и почвы

На основании многочисленных исследований были сделаны попытки связать эндемию зоба и, следовательно, содержание иода с определенными породами. Оказалось, что подобной связи нет**.

Массивные кристаллические породы (см. табл. 33), как правило, содержат около $5-8 \cdot 10^{-4}\%$ иода. Большое влияние на содержание иода оказывают физические свойства пород — являются ли они массивно-кристаллическими или затронутыми в той или иной степени разрушением и выветриванием. По мере усиления выветривания количество иода в породах растет вследствие связывания рыхлыми породами иода из воздуха и растворов.

Очень подробно с этой точки зрения были изучены породы Новой Зеландии (табл. 37).

В общем рыхлые сыпучие породы, легко промываемые метеорными осадками, — пористые пески, гравий, речной аллювий, почвы старых русел и т. п. — бедны иодом и содержат его обычно меньше $1 \cdot 10^{-4}\%$, независимо от того, из какого материала они образовались.

Лёсс, пески и т. д., которые были покрыты ледниками, также не обогащались иодом. Интересно отметить, что в песчаных местностях наблюдается зоб у детей. Исследованные глины, сланцы, мергель и тому подобные глинистые почвы, богатые Са (редзины), почвы на породах, особенно морского происхождения, как правило, богаты иодом и содержат его до $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Исключительно богаты иодом почвы, содержащие значительное количество

* Вода этих осадков — погребенная иловая вода — является источником иодо- бромных минеральных вод, например, нефтеносных провинций.

** Равно как нет связи с геологическими формациями и с возрастом пород.

тонкого материала (почвенные коллоиды) или органического вещества, в частности торфа (торфяные почвы).

Среднее содержание иода в разных почвах*
(в %)

	Пределы содержания	Среднее содержание
Лёссы	$0-2 \cdot 10^{-4}$	Около $1 \cdot 10^{-4}$
Пески	$0-3 \cdot 10^{-4}$	» $1 \cdot 10^{-4}$
Известковые почвы	$0-2 \cdot 10^{-4}$	» $1 \cdot 10^{-4}$
Подзолистые почвы	$5 \cdot 10^{-5}-1 \cdot 10^{-3}$	» $3 \cdot 10^{-4}$
Глинистые и суглинистые почвы (почвы прерий, чернозем)	$1 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-3}$	» $1 \cdot 10^{-3}$
Торфяно — болотные почвы	$5 \cdot 10^{-4}-8 \cdot 10^{-3}$	» $2 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, разрушение — выветривание — пород ведет к обогащению их иодом.

Известняки**, особенно кристаллические, содержат, как правило, мало иода. Почвы на них при большом количестве органического вещества могут содержать много иода. Как правило, наблюдается, что почвы на разных известняках содержат разное количество иода.

Эргл (Ergle) указывал на черные известковистые почвы Техаса, более богатые иодом, чем светлые глинистые почвы без извести.

Таблица 37
Содержание иода в почвах на различных породах Н. Зеландии
(в мкг/кг)

Породы, на которых расположены почвы	Содержание	Породы, на которых расположены почвы	Содержание
Слюдяные сланцы (14)	397	Ил (205)	1957
Известняки (3)	400	Норит (3)	2000
Гравий (10)	600	Фонолит (2)	2500
Речные пески (15)	854	Дюнный песок (7)	2630
Риолит (9)	955	Болото, торф (29)	5590
Зеленые пески (5)	1000	Базальт (48)	7155
Мрамор (16)	1450	Андезит (18)	8325
Песок мраморный (4)	1750	Гранит (2)	12700

* Около 1500 случаев, по нашим данным и данным Фелленберг (Fellenbegr), Франс (Fraps), Геркус (Hercus), Макхарг (Mc Hargue), Райт (Reith), Балке (Balks), Кёлер (Köhler), Шапер (Scharer), Итано (Itano), Смолик (Smolik), Эргл (Ergle) и др.

** Макхарг (McHargue) в 40 известняках нашел $4,5 \cdot 10^{-3}\%$ (?).

Тип почв и накопление иода в них

Из того, что мы уже знаем, можно сказать, что легкие, светлые бесструктурные почвы бедны иодом, а темные, тяжелые оструктуренные почвы богаты им. Характер почвенного водного режима, pH, содержание мелкой фракции почвенного материала, органического вещества, растительных остатков — все это определяет содержание иода в почвах. Почвы всегда богаче иодом, чем породы, на которых они возникли, часто в 20–30 раз.

По типам почв наиболее богаты иодом почвы с большим содержанием органического вещества — торфяно-глебовые, почвы тундры, почвы торфяно-болотные, почвы тропиков, болотные; затем идут черноземы степные, почвы прерий, каштановые почвы, бурые почвы, красноземы, латериты субтропиков и тропиков. Серые лесные почвы, подзолы разных зон, почвы пустынь (пески), сероземы и им подобные почвы содержат наименьшее количество иода. Эта градация зависит от сочетаний известных условий. В почвах полупустынь, где в результате высыхания водных бассейнов местами скапливаются соли, наблюдается накопление иода.

Торфы сорбируют иод сильнее других почв; здесь иод находится в прочной связи, не вымывается. Тропические почвы, богатые гумусом, богаты также и иодом.

В подзолистых и аналогичных почвах превалирующий нисходящий и идущий в стороны внутрипочвенный ток воды выносит все растворимые соли и иод.

Содержание иода по вертикальному разрезу почв

На основании наших данных и прежних исследований [Кёлера (Köhler), Бека и Шлихта (Beck, Schlicht), Митчелла (Mitchell), Грисбаха (Griessbach), Смолика (Smolik), Итано (Itano)] можно считать, что, как правило, верхние слои горизонта А почв богаче иодом, чем нижележащий, что связано с количеством органического вещества и другими факторами. Это особенно ясно для торфяных почв, черноземов, степных и тропических почв с большим количеством органического вещества. При большом содержании воды в горизонте А или его затоплении количество иода убывает и часто делается меньше, чем в нижних горизонтах и подпочве. В сухих почвах горизонт А всегда богаче иодом. Для подзолистых и лесных почв можно отметить меньшие концентрации йода в горизонте А и иногда увеличение их в горизонте В, иллювиальном. Грисбах (Griessbach), Митчелл (Mitchell), Уорнер (Warner) и Марсоу (Marsow) наблюдали в разрезе почв Южной Каролины на глубине от 0 до 18 дм увеличение содержания иода от верхних к нижним горизонтам и в подпочве.

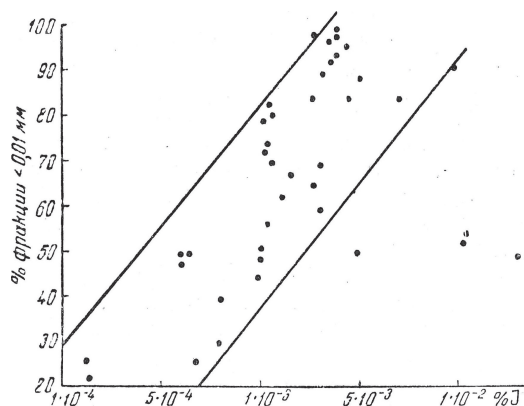


Рис. 4. Содержание иода в илах в зависимости от содержания коллоидной фракции.

Иод в разных фракциях почв

При изучении нами илистых осадков морей было установлено, что содержание иода в них соответствует содержанию тонкой фракции, меньше 0,01 мм (рис. 4).

Совершенно аналогичная зависимость между содержанием иода и содержанием коллоидной фракции, как мы убедились, существует и в почвах. На эту зависимость указывают также Балкс (Balks) и др.

Бек (Besck) произвел определения иода в разных фракциях почвы (табл. 38).

Таблица 38
Зависимость между гранулометрическим составом почвы
и содержанием иода

Размер частиц, мм	Фракция, г	J, мкг	Физическая характеристика фракции
2–0,2	4,695	0	Грубый песок
0,2–0,1	4,069	0	То же
0,1–0,05	5,774	1,5	Тонкий песок
0,05–0,02	6,067	3,3	Глинистые частицы
0,02	24,513	40,0	То же
Водная часть	5,382	9,8	Коллоиды
Всего	50,0	54,6	

Таким образом, коллоиды почв, илов и т.п. сорбируют иод, и содержание тонкой фракции в почвах является одним из условий, определяющих содержание иода.

Иод и органическое вещество почв

Как мы уже неоднократно отмечали, органическое вещество связывает иод в почвах. Почвы, богатые органическим веществом, богаты и иодом. Поэтому верхние гумусовые горизонты всегда богаче нижележащих. Иод поступает из воздуха в растения и частично в гумус. С отмиранием растительности иод переходит в почвы. Можно рассчитать, что растения приносят в год на обычных почвах около 1 мг J на 1 м².

Этот процесс привноса органическим веществом иода особенно сильно выражен в морях. В шельфовой зоне илы, богатые органическим веществом, как мы показали, содержат особенно много иода.

Это связано с тем, что морские растения — фитопланктон* — исключительно богаты иодом. При минерализации илов иод переходит (вместе с Br⁻) в иловую воду, создавая минерализованные иодо-бромные воды (например, в нефтеносных областях). Поэтому морские глинистые осадки и почвы, развитые на них, исключительно богаты иодом.

Характер органической связи иода неясен и недостаточно изучен. Торфы прочно

* Например, морской ил содержит (в %):

С	J	С	J
0,36	$2,4 \cdot 10^{-4}$	2,24	$9,6 \cdot 10^{-3}$
0,40	$2,3 \cdot 10^{-4}$	2,72	$1,2 \cdot 10^{-2}$
1,25	—	3,25	$1,0 \cdot 10^{-2}$

связывают иод, и он становится недоступным растениям. На прочность этой связи указывает, например, высокое содержание иода в гумусовых горизонтах сильно увлажненных почв Хибин или наших красноземов, резко промываемых метеорными осадками. Торфы в районах зубной эндемии выбирают иод из почвенных вод, усиливая недостаточность его в местных поверхностных водах.

Иод, pH, окислительно-восстановительный потенциал и окислители в почвах

Многочисленные наблюдения показывают, что нейтральные почвы при прочих равных условиях богаче иодом, чем кислые. Фелленберг (Fellenberg) и другие наблюдали при этих условиях отдачу части иода в надпочвенный слой воздуха. Из кислых почв растения легче извлекают иод. Наоборот, щелочные почвы связывают свободный иод. Однако, по-видимому, окислительно-восстановительный потенциал почв играет известную роль в этих процессах. При очень высоком pH и в присутствии окислителей (Fe^{3+} , Mn^{3+} и Mn^{4+}) I^- частично может переходить в более окисленную форму JO_3^- (см. ниже). Известны опыты с введением в почву Mn^{3+} , Fe^{3+} (Фелленберг), причем потеря иода в воздух явно увеличивалась. Таким образом, в почвах с большим количеством Fe^{3+} , Mn^{4+} и других окислителей нужно ожидать постепенную потерю иода в результате каталитической химической реакции, а не бактериального процесса, как иногда считали. В последнем случае I^- связывается органическим веществом микроорганизмов.

Формы иода в почвах

Иод в большей своей части может быть извлечен из почв водой. Однако водорастворимая часть иода не всегда находится в зависимости от общего его содержания. Так, например, еще Шатэн (Chatin) указывал, что почвы Альп не отдают иод с водой. Наблюдения Баланеску (Balanescu) и наши показывают, что в черноземах и других почвах растворимая часть иногда составляет больше половины всего иода. Фелленберг (Fellenberg) находил в почвах от 15,7 до 90,79 растворимого в воде иода по отношению к общему его количеству. Наиболее систематически этот вопрос был освещен Итано (Itano), который показал для 16 почв Японии, что растворимый иод составляет в них от 1,6 до 16,4%, в среднем около 5–8% всего иода. По-видимому, в почвах с большим количеством тонкой фракции и органического вещества, например, в черноземах, больше водорастворимой части иода, чем в подзолистых почвах, где он легко вымывается. Несколько большую часть обычно составляет иод, переходящий в растворы кислот.

Почвенные растворы содержат около $10^{-6}\%$ I^- . Нерастворимая часть иода почв очень трудно извлекается, и при анализе почв требуется сплавление их с K_2CO_3 . Вероятно, эта часть иода находится в решетке алюмосиликатов. Иод в почвах находится в виде иодидов. В результате окисления Mn^{4+} и других металлов возможно появление свободного иода. Наконец, иод в виде JO_3^- , как известно, встречается в природе в условиях высокого окислительного потенциала, а именно в залежах селитры (например, в пустынях Атакама и Чукикамата, в Чили), в виде минералов: лаутарит, литцент, шварццембергит, селезит, беллиджерит и др. Но это — исключительное явление.

Некоторые выводы

В общем почвы в 20–30 раз богаче иодом, чем материнские породы, из которых они произошли. Количество иода в почвах зависит главным образом от содержания, во-первых, тонкой фракции (<0,02 мм) и, во-вторых, органического веще-

ства. Поэтому наиболее богаты иодом черноземы, почвы прерий США, каштановые и аналогичные им почвы. Наиболее бедны подзолистые почвы как средней полосы, так и тропические, например, латериты, и, наконец, сыпучие пески. Исключение представляют торфяные почвы самых разных типов — торфы, торфяно-болотные, торфяно-глеевые и т.д.; все они исключительно богаты иодом. Представление о распространении иода в почвах мира дает картину распределения эндемического зоба. Как мы уже указывали, между содержанием иода в почве и интенсивностью зобной эндемии среди населения существует положительная корреляция.

Обратимся сначала к почвенному покрову горных стран. По мере подъема из равнины к горным вершинам (именно в этом направлении и растет напряженность зобной эндемии) наблюдается смена вертикального расположения зон разных почв. Эта вертикальная зональность горных почв повторяет хорошо известную зональность почв на платформах, например, в пределах Русской равнины, где она имеет широтный характер.

На больших высотах, у горных вершин, независимо от характера пород, слагающих горный массив, происходит процесс их разрушения и выветривания. По крутым склонам скатывается вниз рыхлый материал в виде крупных обломков, щебня, песка. На этом материале развиваются горные почвы. Стремительно текущие горные потоки, образующиеся при таянии ледников, выносят на расположенные ниже долины еще более тонкий мелкоземистый материал. В горной стране с глубокими ущельями, каньонами, этот процесс особенно резко представлен и ослабляет почвообразование. Значительные количества атмосферных осадков ведут к выщелачиванию горных пород. Население Швейцарии и многих других местностей, среди которого распространен зоб, занимает главным образом области развития горных лесов. Почвы этих зон представлены различными аналогами наших, часто выщелоченных подзолистых почв, светлых лесных почв Северного Кавказа, бурых лесных почв Швейцарии и др. За верхней границей этих почв расположены горные луга и тундры. Все они обеднены иодом.

Обратимся теперь к характеру распространения эндемического зоба и иода в почвах равнин. Прекрасным примером может служить распространение эндемического зоба в Евразии и в Сев. Америке. На карте* хорошо видно, что все очаги эндемии, например, в пределах Европейской равнины, находятся в зоне подзолистых почв и даже именно среди песчаных подзолистых почв, с элементами заболачивания и торфообразующими процессами. Напомним об эндемическом зобе в Голландии среди заболоченных, торфянистых почв (Брабантская провинция, Drente и др.). Восточный очаг в США находится также в зоне подзолистых почв. Весьма примечательно, что в соседних зонах распространения черноземов эндемии зоба не наблюдается ни в Европе, ни в Сев. Америке.

Подзолистые почвы характеризуются избыточным увлажнением. Количество осадков доминирует над количеством испарений. Внутрипочвенный ток воды — нисходящий и в стороны — преобладает, выщелачивая и вынося все легко растворимые вещества в грунтовые потоки и реки. Таким образом, в областях зобных эндемий, как высокогорных, так и низинных, мы видим общие черты в почвенном покрове и в водном режиме и, следовательно, в содержании иода в почвах.

Чем больше в почве тонкой фракции (обычно $<0,02$ мм), с которой связаны обменно-сорбционные свойства почвы, и чем больше органического вещества в почве, тем больше она содержит иода. Замечено, что органическое вещество способствует фиксации иода в почве в процессе сорбции иода почвой из окружающей среды.

* Карта помещена в подготовленной работе «Биогеохимические провинции».

Особенно сильна фиксация иода торфами, где он находится в какой-то очень прочной связи и откуда не вымывается (воды торфяников — наименее минерализованные воды среди вод биосферы), и, как можно полагать по некоторым косвенным данным, этот иод торфа не доступен растениям.

При рассмотрении геохимической обстановки в областях эндемического зоба можно убедиться, что она отвечает наиболее низкому уровню иода в среде. Почвенно-климатические условия местности являются главенствующими факторами, определяющими степень интенсивности зобных эндемий.

Нельзя для всех случаев формулировать все условия и их сочетания, которые приводят к возникновению низкого иодного уровня провинций и, следовательно, к эндемии зоба. Эти условия могут быть очень динамичными.

Рискуя впасть в некоторую односторонность, мы хотели бы указать на следующие главные природные факторы и их сочетания, имеющие либо положительное, либо отрицательное влияние на появление низкого иодного уровня и эндемии зоба в данной провинции:

Исключают эндемию зоба, обуславливают высокий уровень иода в среде:	Вызывают возникновение эндемического зоба; способствуют возникновению низкого уровня иода в среде:
Черноземы и другие почвы с высоким содержанием почвенных коллоидов и органического вещества.	Подзолистые (особенно песчанистые, торфянистые) почвы и их аналоги как низинных, так и высокогорных областей.
Близость моря.	Местности в глубине континента; горы.
Преобладание испарения над поглощением влаги.	Преобладание осадков над испарением.
Минерализованные, артезианские воды.	Пользование поверхностными водами «мягкими» и «жесткими» (вследствие растворения известняков).
Морская пища.	Местные растительные продукты питания, выращенные на почвах с недостаточным количеством иода.

Естественно, что ни один фактор в отдельности нельзя считать главным. Важна степень влияния каждого в том или ином их сочетании. К этим природным факторам следует добавить и социально-бытовые. Повышение культурного уровня населения и, например, культуры почвообработки может повести к изменению иодного уровня местности, содержания иода в почвах и тем самым в пищевых продуктах.

Если мы обратимся теперь ко всем известным количественным данным по иоду в различных почвах не только СССР, но и других стран (табл. 39), то на основании примерно около 2000 определений можно установить, что содержание иода в почвах колеблется от $1 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}\%$ и составляет в среднем $5 \cdot 10^{-4}\%$ (табл. 39). Водорастворимого иода, как мы видели, в разных почвах содержится разное количество; наибольшее в черноземах и других аналогичных почвах, наименьшее — в почвах с подзолистым процессом. Количество сорбированного иода зависит от условий, подробно рассмотренных выше.

Вертикальное распределение иода в разных типах почв характеризуется прежде всего максимальным содержанием его в гумусированных горизонтах A_0 и A_1 . Остальные почвенные горизонты содержат иод пропорционально содержанию ор-

ганического вещества и коллоидов. Горизонт С и порода содержат наименьшие количества иода. Осадочная порода морского генезиса, на которой развивается почва, может быть очень богата иодом вследствие сорбции илами морей иода детрита.

Миграция иода в почвах, с одной стороны, находится в зависимости от гидрологического режима данной почвы и местности. Сильное увлажнение и промывание почв большим количеством осадков ведут к выносу иода из почв. Этому благоприятствуют рН ниже 7, присутствие окисей железа, марганца и других окислителей. С другой стороны, мощная растительность, мощный гумусовый слой почв, высокое содержание коллоидной фракции, рН выше 7 благоприятствуют сорбции иода в подобных почвах и его накоплению. Поэтому не порода, на которой образуется почва, а гидрологические, биологические и другие факторы, способствующие накоплению органического вещества в почвах и образованию коллоидов, собственно климатические условия, широтные зоны, в которых образовались почвы, определяют содержание в ней иода.

Таблица 39
Содержание иода в почвах разных стран
(в %)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
С С С Р			
Зональные почвы Русской равнины (51)	$2 \cdot 10^{-5}$ – $4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	Виноградов, 1940
Почвы Карелии (10)	$2,8 \cdot 10^{-5}$ – $2,7 \cdot 10^{-4}$		
Почвы Красноярского края (3)	$1,3 \cdot 10^{-4}$ – $1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Трехлетов, 1940
Почвы Бурят-Монголии (4)	$7,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,6 \cdot 10^{-1}$		
Почвы Восточной Сибири (5) (р. Уров)	$3,0 \cdot 10^{-4}$ – $9,0 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	Драгомирова, 1940
С Ш А			
Техас (68)	$1,2 \cdot 10^{-5}$ – $2,3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	Ergle, 1940
Южная Каролина	$1,4 \cdot 10^{-5}$ – $3,0 \cdot 10^{-4}$	—	Mitchell, Warner, Morrow, 1938
Кентукки и др. (15)	$1,0 \cdot 10^{-5}$ – $8,2 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	Mc Hargue, Young, Roy, 1932
Техас (4)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	Fraps, Fudge, 1940
Южная Каролина (72)	$5,0 \cdot 10^{-4}$ – $4,0 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	Mitchell, 1929, 1941
Кентукки (58)	$8,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	Mc Hargue, Young, 1933
Кентукки	—	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Mc Hargue, 1943
Небраска (8) (песчаные почвы)	0 – $1,5 \cdot 10^{-6}$	$(1,5 \cdot 10^{-6})$	Adolph, Prochaska, 1929
Монтана	—	—	Beeson, 1941
Орегон	$5,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,5 \cdot 10^{-3}$	—	Powers, 1939

Таблица 39 (продолжение)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
Великобритания			
Дербишир	$3,0 \cdot 10^{-4}$ – $8,0 \cdot 10^{-4}$	—	Orr, Leitch, 1929
»	—	—	Orr, Stuart, Kelly, 1928
Швейцария			
Разные почвы (4)	$6,2 \cdot 10^{-5}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$	—	Fellenberg, 1925
Румыния			
Разные почвы (7)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	Balanescu, 1939
Голландия			
Почвы Зюдерзее (2)	$1,2 \cdot 10^{-3}$ – $1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Reith, 1929
» » и др. (28)	$2,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	» 1933
» » (5)	$8,6 \cdot 10^{-4}$ – $3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	» 1930
Германия			
Разные почвы (10)	$1,8 \cdot 10^{-5}$ – $6,4 \cdot 10^{-4}$	—	Fellenberg, 1928
» » (3)	$2,9 \cdot 10^{-5}$ – $3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	» 1930
» » (18)	$4,0 \cdot 10^{-5}$ – $3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Gaus, Griessbach, 1929; Griessbach, 1929
» » (4)	$3,5 \cdot 10^{-5}$ – $3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Beck, 1930
» » (35)	$8 \cdot 10^{-6}$ – $8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Schlacht, Beck, 1930
Почвы разных мест (61)	$1,9 \cdot 10^{-5}$ – $2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	Köhler, 1929
Вестфалия (66)	$1,4 \cdot 10^{-4}$ – $1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	Balks, 1935
Разные почвы Баварии (216)	$6,3 \cdot 10^{-5}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	Scharrer, 1935
» » (13)	$1,6 \cdot 10^{-5}$ – $9,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Bleyer, 1926
» » (15)	$1,3 \cdot 10^{-4}$ – $8,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	Cauer, Scharrer, Schwalbold, 1929
Почвы Бадена (49)	$9,8 \cdot 10^{-5}$ – $5,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	Köhn, 1949
Чехословакия			
Разные почвы (72)	$2,0 \cdot 10^{-5}$ – $6,5 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	Smolik, 1935–1938
» » (4)	$1 \cdot 10^{-5}$ – $1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	Stoklasa, 1924
Почвы Нимбурка и др.	0 – $3,2 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	Koppová, 1948
Франция			
Разные почвы	$(5 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5})$	—	Chatin, 1850
Новая Зеландия			
Южный остров и Северный остров (471)	0 – $7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	Hercus, Benson, Carter, 1925

Таблица 39 (окончание)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
Окр. Темзы и др. (Северный остров) (65)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ – $2,4 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	Shore, Andrew, 1929
То же (8)	$6 \cdot 10^{-4}$ – $1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Dixon, 1936
Острова Тихого океана и Новая Зеландия (33)	$3,0 \cdot 10^{-5}$ – $7,2 \cdot 10^{-3}$	—	Hercus Aitken, Thompson, Cox, 1931
Новая Зеландия	$3,5 \cdot 10^{-5}$ – $2,6 \cdot 10^{-3}$	—	Hercus, Roberts, 1927
» » (Ванака)	$2,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,5 \cdot 10^{-4}$	—	Hopkirk, Dayus, Simpson, 1930
Новая Гвинея			
Тропические почвы (1)	—	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Köhler, 1929
Индия			
Предгималайские обл.	0 – $4,0 \cdot 10^{-3}$	—	Mac Carrison и др., 1927
Аргентина			
Разные провинции: Сальта, Буэнос-Айрес и др.	$1,6 \cdot 10^{-5}$ – $2,8 \cdot 10^{-4}$	—	Mazzocco, 1929
Чили			
Разные почвы	—	—	Urzua, 1939
Япония			
Разные почвы (120)	$4,9 \cdot 10^{-5}$ – $5,6 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	Itano, Tuzi, 1934–1935
Маньчжурия			
Разные почвы	—	—	Noda, Sai, 1938
» »	$3,5 \cdot 10^{-5}$ – $6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Tokamori, 1938

7. МЫШЬЯК И СЕЛЕН (ТЕЛЛУР) В ПОЧВАХ

МЫШЬЯК

Мышьяк концентрируется в магматических сульфидах, в железных рудах. При образовании осадочных пород он также увлекается осадками гидроокисей и сульфидами железа. Поэтому железные отложения, конкреции железа, ортштейны, осадочные железные руды особенно богаты мышьяком. Сульфиды, глинистые осадки с большим содержанием железа, в частности некоторые морские глинистые осадки, нередко бывают источником «заражения» мышьяком почв, которые на них образовались. Другим источником мышьяка в почвах является привнос его из атмосферы с осадками, причем, по-видимому, этот привнос, с одной стороны, имеет регулярный характер, подобно привносу в почвы из атмосферы аммиака, нитратов, иода, с другой стороны, является результатом загрязнения окружающего воздуха дымами промышленных предприятий, ведущих плавку металла из природных сульфидов (например, меди и др.). Наконец, в настоящее время отмечается загрязнение садовых почв мышьяком при пользовании инсектофунгицидами, содержащими мышьяк, и т. п.

Мы не касаемся здесь вопросов загрязнения мышьяком почв, связанных с человеческой деятельностью. В этой области известна значительная литература. Мы рассматриваем содержание и распределение мышьяка в почвах главным образом Русской равнины, на фоне распределения в этих почвах других рассеянных химических элементов, и пытаемся выяснить причины и следствия подобного его распределения (табл. 40).

Почвы тундры. В подзолистой гумусо-аллювиальной, торфяно-глеевой и почве горной тундры содержание мышьяка выражается цифрой около $n \cdot 10^{-4}\%$. Горизонты А и A_1 обогащены мышьяком; содержание в них органического вещества составляет иногда 50–70%. В подпочве мышьяка обнаружено меньше.

Подзолистые почвы. В горизонтах A_0 и A_1 содержание мышьяка несколько выше, чем в нижележащих горизонтах. В иллювиальном горизонте В, в котором, по нашим определениям, общего железа заметно больше, количество мышьяка осталось почти то же; наблюдается лишь некоторая тенденция к увеличению мышьяка в горизонтах с увеличением содержания в них железа.

Серые лесные почвы. Серые лесные почвы (одновременно мы рассматриваем содержание мышьяка также в одном разрезе бурых лесных почв) резко отличаются гораздо более высоким содержанием мышьяка во всех почвенных горизонтах. Горизонты A_0 и A_1 содержат наибольшие количества мышьяка. Для горизонта В можно отметить возрастание содержания мышьяка по сравнению с нижележащими горизонтами (соответственно увеличению содержания железа). Наименьшее содержание мышьяка — в почвенном горизонте вымывания.

Черноземы. Содержание мышьяка достигает наибольшего значения по сравнению с другими исследованными нами почвами Русской равнины, оно иногда доходит до $1 \cdot 10^{-3}\%$. Весь горизонт А содержит больше мышьяка, чем нижележащие.

Обогащение горизонта А в черноземах, лесных и даже в подзолистых почвах указывает на привнос мышьяка в почву растительными остатками. Напомним, что растения содержат в среднем $n \cdot 10^{-5}\%$ As.

Каштановые почвы и сероземы. Светлокаштановые почвы и сероземы представлены каждая одним разрезом. Для пустынного серозема наблюдается характерное увеличение содержания мышьяка в горизонте В и глубже.

Таблица 40
Среднее содержание мышьяка в различных почвах СССР
(в %)

№ пробы	Название почв	Почвенный горизонт	Глубина взятия, см.	Содержание
44	Подзолистая гумусо-иллювиальная	$A_0—A_1$	0–3	$1,18 \cdot 10^{-4}$
		A_2	3–6	$1,15 \cdot 10^{-4}$
		В	6–25	$0,4 \cdot 10^{-4}$
		С	25	$0,4 \cdot 10^{-4}$
43	Торфяно-глеевая	A_0	0–15	$1,4 \cdot 10^{-4}$
		A_1	15–25	
		В	25–50	$1,4 \cdot 10^{-4}$
42	Почвы горной тундры	$A_0—A_1$	0–25	$2,68 \cdot 10^{-4}$

Таблица 40 (продолжение)

№ пробы	Название почв	Почвенный горизонт	Глубина взятия, см.	Содержание
35	Среднеподзолистая легкая, суглинистая	B	25–45	$2,76 \cdot 10^{-4}$
		C	45–65	$3,0 \cdot 10^{-4}$
		A ₁	0–10	$2,65 \cdot 10^{-4}$
		B ₁	35–45	$2,3 \cdot 10^{-4}$
		B ₂	55–65	$2,3 \cdot 10^{-4}$
37	Подзолистая на ленточных глинах	C	95–105	$2,7 \cdot 10^{-4}$
		A ₁	—	$1,44 \cdot 10^{-4}$
		A ₂	—	$1,57 \cdot 10^{-4}$
		B	—	$1,01 \cdot 10^{-4}$
		A ₁	—	$1,73 \cdot 10^{-4}$
38	Подзолистая на валунах	A ₂	—	$1,48 \cdot 10^{-4}$
		B	—	$1,56 \cdot 10^{-4}$
		A ₀	0–2	$9,6 \cdot 10^{-4}$
		A ₁ A ₂	2–22	$2,1 \cdot 10^{-4}$
		A ₂ B ₁	22–48	$0,7 \cdot 10^{-4}$
61	Серая лесная	B ₂ B ₃	48–95	$3 \cdot 10^{-4}$
		C	95–201	$2,41 \cdot 10^{-4}$
		A ₀	0–5	$2,9 \cdot 10^{-4}$
		A ₁	20–25 (16)	$6,01 \cdot 10^{-4}$
		B ₁	25–40 (32)	$4,81 \cdot 10^{-4}$
23	Бурая лесная	B ₂	75–80 (35)	$4,04 \cdot 10^{-4}$
		C	100–105	$4,6 \cdot 10^{-4}$
		A	0–5 (32)	$7 \cdot 10^{-4}$
		B	32–40 (32)	$9 \cdot 10^{-4}$
		A ₁	0–5 (24)	$5,4 \cdot 10^{-4}$
3	Обыкновенный глинистый чернозем	A ₂	24–32 (28)	—
		B	80–88 (56)	$9,5 \cdot 10^{-4}$
		C	128–144(64)	$4,4 \cdot 10^{-4}$
		A	0–5 (40)	$6,88 \cdot 10^{-4}$
		B	40–50 (44)	$5,7 \cdot 10^{-4}$
5	Суглинистый чернозем	A ₁	0–5 (40)	$6,52 \cdot 10^{-4}$
		A ₂	40–45 (42)	$6,16 \cdot 10^{-4}$
9	Приазовский чернозем	B	90–95 (42)	$3,66 \cdot 10^{-4}$

Таблица 40 (окончание)

№ пробы	Название почв	Почвенный горизонт	Глубина взятия, см.	Содержание
15	Светло-каштановая	C	130–140	$4,81 \cdot 10^{-4}$
		A ₁	0–5 (17)	$2,78 \cdot 10^{-4}$
		A ₂	30–35 (23)	$2,80 \cdot 10^{-4}$
		B	60–65 (63)	$2,82 \cdot 10^{-4}$
19	Серозем пустынный	C	110–115 (107)	$5,0 \cdot 10^{-4}$
		A	0–5 (63)	$2,7 \cdot 10^{-4}$
32	Краснозем Батумского ботанического сада, разрез Кавалеридзе № 168	A	0–5	$4,92 \cdot 10^{-4}$
		B	40–50	$1,54 \cdot 10^{-4}$
		C	90–100	$1,3 \cdot 10^{-4}$
34	Краснозем рододендрового леса (первобытного), Батуми, разрез Кавалеридзе № 128	A	0–5	$1,3 \cdot 10^{-4}$
		B	40–50	$6 \cdot 10^{-4}$

К р а с н о з е м ы . Несмотря на общее высокое содержание в красноземах железа (особенно в горизонтах В и С), содержание мышьяка в них невелико. В богатом органическим веществом горизонте В мышьяка больше.

Некоторые выводы

Содержание мышьяка в почвах Русской равнины оказалось в общем очень однообразным и исчисляется в пределах от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}\%$. Среднее содержание для всех исследованных нами почв равно $3,6 \cdot 10^{-4}\%$; среднее содержание мышьяка в почвах разных стран (приблизительно по 500 определениям) около $5 \cdot 10^{-4}\%$ (табл. 41). Такое же содержание мышьяка в среднем в осадочных породах (глинах). Среднее же содержание мышьяка в кристаллических породах земной коры около $2 \cdot 10^{-4}\%$. В областях современного или недавнего вулканизма (Колорадо, Мексика, Италия, Япония и др.) среднее содержание As в почвах выше и составляет $2 \cdot 10^{-3}\%$. Вне этих мест мышьяка в почвах содержится в среднем $2 \cdot 10^{-4}\%$.

Таким образом, в пределах Русской равнины мы не встречаем, по-видимому, почв, имеющих ненормально высокие уровни мышьяка.

Области с высоким содержанием мышьяка в почвах, в водах и в местной растительности описывались неоднократно. Так, например, в почвах в районе Бунс (Швейцария), близ Базеля, в долине Вайотапу Новой Зеландии и в почвах многих других мест содержание мышьяка достигает иногда 1% и более; очень много его в местных водах, что вызывает гибель местного скота и растительности.

Высокое содержание в почве мышьяка нередко связано с нахождением в ней аурипигмента, реальгара и др. сульфидов металлов. В условиях сухого климата соединения мышьяка (как и соединения многих других химических элементов) остаются неподвижными, отравляя почвы. В условиях влажного климата сульфиды мышьяка окисляются, становятся водорастворимыми и вымываются из почв метеорными осадками. В этом процессе мышьяк ведет себя так же, как сера сульфидов, селен и некоторые другие химические элементы.

Таблица 41
Содержание мышьяка в почвах разных стран
(в %)

Почвы	Общий		Водорастворимый		Автор
	пределы содержания	среднее содержание	пределы содержания	среднее содержание	
С С С Р					
Почвы Русской равнины (53)	$1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	—	—	Виноградов, 1946
С Ш А					
Разные штаты (52)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	—	—	Slater, Holmes, Byers, 1937
» (36)	$2 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	Holmes и др., 1915
Колорадо (9)	$1,5 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$ – $9 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	Headden, 1910
» (58)	$5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$ – $8,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	Greaves, 1934
Орегон (20)	$3 \cdot 10^{-4}$ – $1,4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	—	—	Jones, Hatch, 1937
Кентукки (21)	$1 \cdot 10^{-4}$ – $1,4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	—	—	Mc Hargue, 1935
Разные штаты (195)	$1 \cdot 10^{-5}$ – $4,2 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	—	—	Williams, Whetston, 1942
Юж. Дакота (33)	$7 \cdot 10^{-4}$ – $1,9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	Moxon, Searight, Olson,
Мексика					Sisson, 1944
Разные почвы (18)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	—	—	Whetston, 1942
Аргентина					
Разные почвы (20)	$8 \cdot 10^{-5}$ – $2,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	Reichert, Trelles, 1921
» (235)	$4 \cdot 10^{-4}$ – $5,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	—	—	Trelles, Amato, 1950

Таблица 41 (окончание)

Почвы	Общий		Водорастворимый		Автор
	пределы содержания	среднее содержание	пределы содержания	среднее содержание	
Ш в е й ц а р я					
Разные почвы (2)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	—	—	Fellenberg, 1930
И т а л и я					
Разные почвы (20)	$1,8 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	Zuccati, 1930
Г е р м а н и я					
Район Берлина (2)	$2,5 \cdot 10^{-4}$ – $4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	—	—	Lockemann, 1929
Ф р а н ц и я					
Разные почвы	$1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	—	—	Duflho, 1936
Я п о н и я					
Разные почвы (27)	$8 \cdot 10^{-4}$ – $5,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$ – $3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Hirai, Kanno, 1938
»	$3,6 \cdot 10^{-4}$ – $2,1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	{ Manure, Jap. 9, 42, 1935; 11, 291 J. of Sci. Soil a., 1937
»	$1,5 \cdot 10^{-3}$ – $5,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	
Ю ж н а я А ф р и к а					
Разные почвы (2)	$3,2 \cdot 10^{-4}$ – $3,7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	Copeman 1946

По-видимому, известную роль в удалении мышьяка из почв играет деятельность некоторых низших почвенных грибов и бактерий, выделяющих иногда даже газообразные мышьяк содержащие вещества, подобно диэтиларсину и др. К сожалению, кроме обычного описания гибели растительности и скота в районах с большим количеством мышьяка в почве, более детальных исследований (особенно для промежуточных случаев) изменений животного и растительного мира этих провинций почти нет. Болезни скота и растений, наблюдаемые в этих провинциях, вызывали у разных авторов самое разнообразное толкование.

В почвах Русской равнины наиболее высокое содержание мышьяка в черноземах, затем в серых лесных почвах. Наименьшее содержание мышьяка наблюдается в северных почвах тундры и подзолистых почвах. По максимальному содержанию мышьяка в черноземах и серых лесных почвах выделяется весь горизонт А, т.е. горизонт, содержащий наибольшие количества органического вещества. Та же тенденция заметна для бурых лесных, каштановых и даже подзолистых почв. На связь содержания мышьяка с содержанием органического вещества в почве обращали внимание многие авторы. Однако мы должны заметить, что торфяно-глеевая и гумусо-аллювиальная почвы Севера, несмотря на огромное количество в них органического вещества, содержат непропорционально мало мышьяка. Таким образом, наличие прямой связи мышьяка с органическим веществом действительно только для некоторых типов почв. Из горизонта А северных почв мышьяк, возможно, вымывается (очевидно, то же наблюдается и на красноземах). Исходя из геохимических представлений, можно ожидать накопления мышьяка в горизонте В подзолистых почв и выщелоченных лесных почв параллельно накоплению в нем железа (в орштейновом горизонте). Эта зависимость, однако, для подзолистых почв (при малом вообще содержании в них мышьяка) недостаточно рельефна. Более ясна связь железа и мышьяка в серых лесных почвах. Вероятно, мышьяк здесь находится в виде ферро-арсенита.

Горизонт В сероземов также относительно богаче мышьяком, чем другие горизонты. Известно, что сульфаты, нитраты и карбонаты увеличивают подвижность мышьяка в почвах. Поэтому можно думать, что мышьяк в сероземах был вымыт из верхних горизонтов в более глубокие.

Подпочвы — горизонт С (порода) — во многих случаях показывают наименьшие количества мышьяка по сравнению с содержанием в других горизонтах данной почвы, особенно по сравнению с горизонтом В.

Содержание мышьяка в почвах Русской равнины не связано с содержанием селена и серы и практически не связано с количеством коллоидной фракции в почвах.

Из почв переходит мышьяк в воду (горячую) примерно около 5–10% общего содержания его в почвах. Однако абсолютное содержание мышьяка в почвах часто не дает указания, в каком количестве мышьяк переходит в воду. Именно с водорастворимым мышьяком связаны ядовитые свойства почв, содержащих мышьяк.

Более ядовитым для растений является при этом H_3AsO_3 , чем H_3AsO_4 . В почвах под влиянием окислительных факторов H_3AsO_3 может переходить в H_3AsO_4 .

Окислительно-восстановительный потенциал этой системы равен 0,577 в при 20 °С. Таким образом, например, Fe^{2+} (0,77 в), будучи введено в эту систему, вызывает увеличение количества арсенитов и восстановительного потенциала системы. Однако в почвах эти отношения очень сложны, и потенциал

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$

здесь не прямо пропорционален отношению $\frac{\text{As}^{\text{V}}}{\text{As}^{\text{III}}}$.

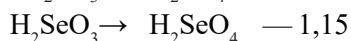
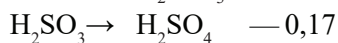
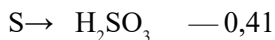
Потенциал почвы зависит, как мы знаем, от потенциалов всех восстановительных и окислительных систем, находящихся в почве. Окисление As^{III} будет зависеть, таким образом, от стабильности этой системы и высоты общего потенциала почвы, pH и т. д. Большое влияние оказывают на окисление As^{III} коллоиды почвы; при большом их содержании в почвах они в общем понижают окислительный потенциал. Так, например, в песчаных почвах при наличии окислительных факторов (O_2 , Fe_2O_3 и других) интенсивность процесса сильнее, чем при тех же условиях в глинистой и гумусированной почвах. Но если в коллоидах почв много Fe^{3+} , то это в свою очередь обуславливает их высокий потенциал и увеличение окислительной функции по отношению к As^{III} . Нужно заметить, что As^{III} значительно больше сорбируется на гидратах Fe^{3+} , чем As^{V} . Введение ионов Fe^{3+} в почву, как показал опыт, усиливало процесс окисления $\text{As}^{\text{III}} \rightarrow \text{As}^{\text{V}}$.

СЕЛЕН

Сульфиды металлов и вулканическая сера содержат селен в виде подмеси вследствие близости радиусов ионов S^{2-} — 1,74 Å и Se^{2-} — 1,91 Å. Наибольшее количество селена захвачено гидратами железа и в них сконцентрировано.

При окислении сера окисляется легче, чем Se.

Вольты



Таким образом, H_2SeO_3 (и тем более H_2SeO_4) более сильный окислитель, чем H_2SO_3 . Поэтому в природных условиях легко идет восстановление соединений Se (например, $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 = \text{SO}_4^{2-} + \text{Se} + 4\text{H}^+$).

В результате S окисляется и в виде SO_4^{2-} сносится в море, а селен частично фиксируется на месте. Таким путем происходит разделение путей миграции серы и селена в биосфере. Поэтому все вторичные месторождения сульфидов, сульфатов и т. д. содержат ничтожно малые количества селена. Например, в сульфатах (гипсе) отношение S: Se = 500 000. Если же H_2Se окислился в H_2SeO_3 , то селениты, подобно соединениям As^{III} , захватываются гидратами окисей металлов, особенно $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Поэтому железные руды, морские осадки, глины, содержащие значительное количество Fe, содержат также и значительное количество селена; в них отношение S: Se достигает иногда 100. Они могут быть основным источником селена в почвах, когда развиваются на таких богатых селеном породах. Селенаты вследствие трудности окисления ($\text{Se}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Se}^{\text{VI}} = -1,15$ в) реже встречаются в биосфере и легко могут быть восстановлены в природных условиях. Однако известны указания на нахождение в почвах селенсодержащих ярозитов (при выветривании железных шляп), а, с другой стороны, наблюдали Se^{VI} и непосредственно в почвах. К этому вопросу мы вернемся ниже.

Таким образом, селен попадает в почвы из нижележащих, богатых селеном пород путем привноса с водами (например, при разрушении железных шляп) и перетолжения селена. Обычно кристаллические породы содержат селена около 10⁻⁶%. Почвы, как мы увидим, нормально содержат около 1 · 10⁻⁶% Se.

Вместе с тем, известные почвы, зараженные селеном, с исключительно высоким его содержанием, достигающим $n \cdot 10^{-3}\%$. Области с такими почвами характеризуются своеобразной растительностью; в США на них произрастают многочисленные виды бобовых, главным образом на рода астрагалов, являющиеся индикаторами обогащен-

ных селеном почв. Эти растения извлекают селен из почв и содержат его до $n \cdot 10^{-2}\%$ *, т.е. больше, чем содержат сами почвы. Некоторые виды, как *Astragalus pectinatus*, *Alpirappus Femontii*, растут только на селеновых почвах. Не только астрагалы, но и другие растения, главным образом из *Cruciferae* и *Compositae*, также концентрируют селен. Чем старше растение, тем больше в нем селена. При этом в растениях селен замещает серу в белковых веществах, в эфирно-серных маслах этих растений. Именно селен замещает серу, с одной стороны, в цистине или цистеине белка и серу в других серусодержащих аминокислотах, а с другой стороны, по-видимому, серу в эфирных маслах растений. Белки с селеном ядовиты, и животные, поедаящие эти растения, либо страдают болезнью (так называемая «щелочная болезнь»), при которой происходит размягчение копыт, рогов, потеря шерсти, перьев у птиц, т.е. разрушение кератинов, содержащих значительное количество серы, либо погибают.

Таким образом, у организмов нарушается в первую очередь серный обмен. При гниении селеносодержащие растения издают запах летучих, селеносодержащих органических соединений.

Указанные выше специфические селеновые виды растений обладают высокой терпимостью к селену. Их семена переносят значительную концентрацию селена.

Почвы с большим количеством селена

Почвы, зараженные селеном, занимают в США площадь в несколько тысяч квадратных миль. Они расположены в Центральных и главным образом в Западных штатах, в области прерий — до Мексиканского залива и от берега до Скалистых гор. Впервые это было обнаружено для почв Южной Дакоты, а затем Северной Дакоты, Уайоминга, Монтаны, Небраска, Канзаса, Айдахо, Невады, Юты, Колорадо, Оклахомы, Аризоны и Новой Мексики.

Из работ американских ученых стало ясно, что высокое содержание селена в почвах этих штатов связано с тем обстоятельством, что почвообразующие породы содержат селен. Сланцы и глины, в частности мелового возраста, из формации Pierre и Niobrara или пермского возраста (формация Phosphoria, Dinwoody), триаса, юры и других нередко исключительно богаты селеном.

В настоящее время принимается, что селен в этих породах, например, в очень распространенных формациях Pierre и Niobrara, был сорбирован $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из растворов мелового моря или прямо из вулканических дымов того времени. Напомним, что максимум вулканической деятельности и сноса материала со Скалистых гор отвечает пермскому, триасовому и меловому возрастам. Первичным источником селена, таким образом, здесь является древний вулканизм. Хорошо известно высокое содержание селена в вулканической сере и в других продуктах вулканов (см. селен в изверженных продуктах Катмая и др.). Этот селен и был осажден, вероятно, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в осадки, которые дали сланцы. Тысячи исследований этих сланцев в США показали, что пириты, лимониты этих сланцев содержат до 0,02% Se. Селен находится в них в пиритовых конкрециях (пирит, марказит), известковых и углистых сланцах. При выветривании этих сланцев и почвообразовании часть селена окислилась и перешла в почвенный слой. При этом солена больше в тех почвах, которые непосредственно лежат на сланцах с селеном, и меньше в тех, которые подстилаются ледниковыми отложениями. В последнем случае почвы содержат, как правило, в среднем около $n \cdot 10^{-4}\%$ Se (табл. 42).

Если эти почвы находятся в гумидном климате, промываются значительными

* Они извлекают больше селена, чем мышьяка, который нередко встречается в этих почвах вместе с селеном.

количествами метеорных осадков, то селен окисляется и, по-видимому, в виде Se^{4+} легко мигрирует с почвенными растворами. Почвы освобождаются таким образом от селена. Но селен, вынесенный почвенными растворами, в более пониженных местах частично восстанавливается и перекладывается вновь.

Таблица 42
Содержание селена в почвах из областей заражения селеном
(в %)

Почвы и места взятия проб	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
С Ш А			
Разные почвы равнины (502)	$0,0-6,0 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	Byers, 1935
То же (1406)	$2 \cdot 10^{-5}-1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	Он же, 1936
То же (491)	$1,0 \cdot 10^{-4}-8,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	Он же и др., 1938
То же (Монтана, Мексико) (556)	$1 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Он же, 1936
То же (Калифорния, Невада и др.) (190)	$4 \cdot 10^{-6}-2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Он же, 1937
Почвы Уайоминг (фосфориты)-	$8 \cdot 10^{-5}-9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Beath, Eppsson, Gilbert, 1935, 1937
Почвы Юта и др. (1)	$3,5 \cdot 10^{-3}-9,0 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	Beath, 1943
Почвы Уайоминг (11)	$2,0 \cdot 10^{-5}-4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Miller, Byers, 1937; Slater, Holmes, Byers, 1937
Почвы из разных штатов (4)	$8,0 \cdot 10^{-4}-1,2 \cdot 10^{-3}$		
Почвы Ю. Дакоты		10^{-4}	Moxon, Olson, 1940
» » (33)	$1,5 \cdot 10^{-4}-5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	Olson, Lisson, Moxon, 1940
Разные почвы (32)	$3 \cdot 10^{-5}-3,8 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	Olson, Whitehead, Moxon, 1942
Почвы Ю. Дакоты (глисяль- ные отложения) (220)	$0,0-8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Searight, Moxon, 1945
То же (плейстоц, отложения)	$1,5 \cdot 10^{-4}-5,4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Searight, Moxon, Hilmoc, Whitehead, 1945-1946
Г а в а й и			
Порто-Рико (24)	$2,0 \cdot 10^{-5}-1,0 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$	Byers, Miller, Williams, Lakin, 1938
Разные острова (68)	$4,0 \cdot 10^{-5}-2,6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	Lakin, Williams, Byers, 1936
То же		$\sim 10^{-4}$	Moxon, Olson, Searight, 1939
К а н а д а			
Почвы шт. Монтана, Альберта, Манитоба, Саскечеван (25)	$1,0 \cdot 10^{-5}-6,0 \cdot 10^{-4}$		Byers, Lakin, 1939
То же (152)	$1 \cdot 10^{-5}-7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	Williams, Lakin, Byers, 1941
Почвы шт. Альберта (4)	$3,0 \cdot 10^{-5}-5,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Walker, Harris, Rossi, 1941

Таблица 42 (окончание)

Почвы и места взятия проб	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
К о л у м б и я (Ю . А м е р и к а)			
Разные почвы (7)	$2,5 \cdot 10^{-4}$ – $1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	Jorge Ancizar-Sordo, 1947
И р л а н д и я			
Почвы Лимерик	$3 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	Walsh и др., 1951, 1952
М е к с и к а			
Разные почвы (100)	$1 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$	Williams и др., 1941

В областях с сухим и жарким климатом селен остается на месте, заражая почвы. Это поведение селена напоминает поведение мышьяка, который здесь сравнительно часто сопровождается селен и находится в довольно больших количествах. Миграция селена наблюдалась в пределах селеновых почв США. Небезынтересно отметить нахождение значительных количеств селена в фосфоритах в тех же штатах США, например Уайоминг.

Реки, дренирующие эти сланцы и почвы, как, например, река Колорадо и ее притоки, содержат повышенное количество селена. Помимо США, в прилегающих к Западным штатам районах Канады — Альберта, Саскечеван и Манитоба, — где почвы развиты на аналогичных породах мелового возраста, было найдено высокое содержание селена в почвах.

Таблица 43
Общее содержание и растворимая (в H_2O) форма селена
в обогащенных им почвах США
(в %)

Почвы	Глубина	Общее количество	Количество растворимого	Общий/ Раствори- мый	Автор
Разные почвы Великой равнины (100)	Разн.	$1 \cdot 10^{-4}$ – $8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$ – $3,8 \cdot 10^{-3}$	10–2,1	Williams, Byers, 1936; Byers, Miller, Williams, Lakin, 1938
Почвы разного рода	1 фут	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	22,5	Olson, Whitehead, Moxon, 1942
	2	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	2,4	
	3	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	19,1	
	1	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,8	
	2	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	1,7	
	3	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,1	
	1	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	53,6	
	2	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	9,2	
	3	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	54,5	

Таблица 43 (окончание)

Почвы	Глубина	Общее количество	Количество растворимого	Общий/Растворимый	Автор
Почвы на селенистых породах (штат Колорадо и др.)	0–12 дм	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	3,9	Beath, 1943
	12–24	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	1,9	
	24–36	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,6	
	36–48	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	6,0	
	0–12	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	2,4	
	12–24	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	1,3	
	24–36	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	1,2	

Они также несут специфическую селеновую флору с астрагалами. Далее был еще обнаружен район с селеновыми почвами на Гавайях, в Порто-Рико, где почвы местами развиты на вулканическом пепле. Ныне действующие сольфатары дают инкрустации, содержащие до 2% селена. В этом случае тот же источник заражения почв селеном — современный вулканизм, но растения здесь практически мало извлекают селен из почв вследствие того, что эти почвы очень богаты окислами железа; которые связывают селениды и селениты.

Наконец, недавно стали известны почвы, богатые селеном, в Южной Америке — в Колумбии (район Лайва). Здесь также растения, растущие на этих почвах, в частности бобовые, содержат значительные количества селена, в десятки раз больше, чем в почве.

Вряд ли этим исчерпываются селеновые области среди почв мира*. Почвы США, Канады и другие, богатые селеном, по вертикальному разрезу в большинстве случаев содержат больше селена в более глубоких горизонтах. Однако в зависимости от характера и типа почв наблюдаются отклонения. Мы приводим ниже вертикальные разрезы почв с селеном (табл. 43).

Селен в почвах СССР

Были исследованы на содержание Se следующие образцы зональных почв Русской равнины по горизонтам:

Почвы тундры (разрезы № 42, 43, 44, гор. А — С)
Подзолистые почвы (разрезы № 37, 38, гор. А — В)
Серые лесные почвы (разрезы № 2, 61, гор. А — С)
Черноземы (разрезы № 3, 5, 9, гор. А — С)
Каштановые почвы (разрезы 15, гор. А — С)
Красноземы (разрезы № 32, 34, гор. А — В)

Во всех случаях содержание Se ничтожно мало — не выше $1 \cdot 10^{-6}$ — и в боль-

* Интересно отметить указания Марко Поло (1275 г.) на заболевание лошадей, напоминающее селеновую болезнь, при поедании ими травы в районах Западного Китая и Восточного Туркестана. Он писал, что где-то в долинах Куэнь-Луня наблюдалось это заболевание лошадей. До сих пор это не было проверено. См. Koniroff, M., 1926. The travels of Marco Polo (The Venetian, 366 pp.); Stein A., 1912. Ruchsof Desert Cathay: Personal Narrative of exploration in Genrtal Asia and wester China. Известно также, что некоторые японские современные вулканы выбрасывают серу со значительным количеством селена; казалось бы, можно ожидать повышенного содержания селена в породах Японии. Но, например, Минами (Minami) нашел в палеозойских сланцах Европы $1 \cdot 10^{-40}$ Se, а в японских сланцах меньше $3 \cdot 10^{-50}$.

шинстве случаев в 100 г почвы не могло быть замечено. Измене ний содержания Se по вертикальному разрезу почв также нельзя было установить вследствие очень низкого его содержания в почвах равнины. Таким образом, в пределах равнины, по-видимому, нет почв со сколько-нибудь повышенным содержанием Se. Очевидно, геохимическая история Русской равнины с ее древними плоскими морями (отличная от истории формирования Великой равнины США) определяет здесь и геохимическую историю Se.

Таблица 44
Содержание селена в нормальных почвах
(в %)

Почвы и места взятия проб	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
СССР			
Зональные почвы Русской равнины (51)	$0-1 \cdot 10^{-6}$	Около $1 \cdot 10^{-6}$	А.П. Виноградов, 1949
США			
Разные штаты (48)	$1 \cdot 10^{-6}-2,5 \cdot 10^{-4}$	—	Slates, Holmes, Byers, 1937
То же	$0-2 \cdot 10^{-5}\%$	—	Miller, H. Byers, 1937
Япония			
Почвы Хиого	$4 \cdot 10^{-5}-1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	Tsuge и др., 1949

В табл. 44 приведены данные о содержании Se в нормальных почвах мира.

Из таблицы видно, что содержание Se в них колеблется около $n \cdot 10^{-6}\%$. Отсюда ясно, что почвы, богатые Se, с которыми мы познакомились несколько раньше, иногда содержат в 1000 раз больше Se, чем он обычно находится в нормальных почвах.

Форма нахождения селена в почвах

Из богатых селеном почв США водой извлекается до 50% Se.

Вильямс (Williams) из 100 определений нашел, что почвы с общим содержанием селена от 0,0006 до 0,008% отдают в воду обычно от $1 \cdot 10^{-5}$ до $3,8 \cdot 10^{-3}\%$ водорастворимого селена. При этом селен, находящийся в пиритах, марказитах и других сульфидах в виде селенида, не извлекается водой. В селенидах и в основных селенитах железа был обнаружен и красный элементарный селен (например, в пиритах Колорадо). Но как только произошло окисление селена до селенитов в условиях гумидного климата, они становятся очень подвижными, вымываются и могут отложиться в других местах вследствие их восстановления или сорбции, например, гидратом железа. Селен из почв извлекается растворами фосфорной, серной и других кислот в больших количествах. В почвах селен наблюдается в различных формах: 1) элементарный селен (редко в областях вулканизма); 2) селениды; 3) селениты, растворимые в воде; 4) селенаты (по-видимому, очень редко), хорошо растворимые в воде; 5) органические соединения селена. Селениты наблюдаются при окислении селена пиритов и тому подобных образований. По-видимому, они являются главной частью растворимых форм селена в почвах. Как уже было указано, селениты легко осаждаются на $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образуя соединения основного характера — гидроселениты. Поэтому, например, в почвах, богатых Fe_2O_3 (например, на Гавайских островах), селениты связываются, не вымываются дождями и становятся недоступными для растений. Селенаты не образуют из раство-

ров с Fe^{3+} подобных соединений. Существование селенатов в почвенных растворах может вызвать сомнение, потому что окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Se}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Se}^{\text{VI}}$ достаточно высок. Может быть, в условиях жаркой пустыни, где образуется селитра, можно ожидать значительного нахождения Se^{VI} . Селенаты легко восстанавливаются многими органическими веществами, и поэтому существование Se^{VI} в почвах, богатых селеном, остается проблематичным. Однако некоторые авторы* считали даже, что селенат находится в виде кальциевой соли. Можно думать, что селениты более ядовиты для растений, чем селенаты.

В почвах с селеном безусловно доказано существование селеноорганических соединений. Они образуются особенно при гниении растений, концентрирующих солен. Мало изученные селеноорганические соединения переходят в почвенные растворы. Доказаны и выделены из растений, например, аминокислоты с селеном вместо серы. С другой стороны, несомненно, существуют летучие селеноорганические соединения, узнаваемые по запаху. Было высказано предположение, что это $\text{CH}_3\text{SeH}^{**}$. Наконец, возможно, что селен входит вместо серы в эфирные масла некоторых *Cruciferae*. Эти вопросы сейчас лишь изучаются.

Некоторые выводы

Таким образом, резко различаются почвы нормальные, содержащие обычно около $n \cdot 10^{-6}\%$ Se или несколько меньше, и почвы с исключительно высоким содержанием селена — до $n \cdot 10^{-3}\%$.

Почвы Восточно-Европейской равнины СССР и, вероятно, многие почвы Европы содержат малые количества селена, т. е. около $10^{-6}\%$. Среди почв США, Канады, Колумбии, Мексики, Гавайских островов обнаружены почвы с исключительно богатым содержанием селена; они приурочены к породам определенного возраста. Главным источником селена в осадочных породах и почвах этих областей, как мы видели, является древний или современный вулканизм. В продуктах вулканизма, особенно в сере, селен находится в значительных количествах***.

В зависимости от окислительно-восстановительных условий почв селен или селениды переходят в окисленную форму — селениты, — достаточно подвижные соединения. В гумидном климате эти соединения выносятся водами, а в сухих областях они остаются на месте, создавая в пределах селеновой геохимической провинции своеобразные биогеохимические провинции с растениями, избирательно поглощающими селен и содержащими его в десятки раз больше, чем в этих богатых почвах. Эти растения — селеновые индикаторы. Но и все другие растения, например хлебные злаки, на этих почвах повышают содержание селена****. Если почвы богаты окислами железа, марганца, то последние связывают селениты и делают их неподвижными и недоступными для растений.

Селен, мышьяк, теллур, сера частично связаны в своей геохимической истории, находясь вместе в продуктах вулканов, сере, первичных сульфидах и т. п.; после окис-

* Биз (Beath) с сотрудниками (1946) в алевролитах Уайоминга находил повышенное содержание Se, до 96%, в виде селената.

** Неясно, возможно ли образование в почвах селенистого (и теллуристого) Водорода.

*** Интересно содержание селена в осадках дна прибрежных морей и океанов; так, например, по Вильямсу (Williams) и другим, в осадках Берингова моря около $10^{-5}\%$ Se, а в осадках моря между Ньюфаундлендом и Ирландией — до $10^{-4}\%$.

**** Отметим, что в селеновых провинциях образуются своеобразные селеновые пищевые цепи; так, например, известны виды насекомых, поедающих селеновые растения, причем тела этих насекомых содержат много селена. Селен в растениях может быть вытеснен мышьяком или серой.

ления в биосфере они разделяются в своей дальнейшей истории. Сульфаты сносятся в море без спутников. As, Se, Te захватываются $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и накапливаются в глинистых осадках, богатых железом, как на континенте, так и в океане.

ТЕЛЛУР

Теллур не был обнаружен в почвах. Его содержание, вероятно, в десятки раз меньше, чем селена. Окисленные соединения теллура в биосфере не наблюдались. Соединения теллура чрезвычайно легко восстанавливаются органическими веществами до элементарного теллура. В таком виде его не искали в почвах. Возможно, что он, подобно селену, дает в почвах органические летучие (с запахом?) соединения и присутствует в виде элементарного теллура.

8. ЛИТИЙ, РУБИДИЙ И ЦЕЗИЙ В ПОЧВАХ

Щелочные металлы, как известно, в процессе дифференциации магмы не остаются в продуктах первичной кристаллизации*, а переходят в остаточную магму, накапливаясь в гранитах и меньше в нефелиновых сиенитах. Таким образом, основные магматические породы содержат редких щелочных элементов значительно меньше, чем кислые породы.

Обогащение редкими щелочными элементами — Rb (1,49 Å) и Cs (1,65 Å) — гранитов идет пропорционально разнице величины ионного радиуса каждого из них по сравнению с ионным радиусом K, (1,33 Å). Следовательно, цезий накапливается больше, чем рубидий; литий (0,78 Å) накапливается в гранитах еще больше. В этих породах редкие щелочные элементы концентрируются, как показал еще В. И. Вернадский, в калиевых полевых шпатах, слюдах и других минералах. В процессе разрушения, этих пород, их выветривания и образования почв щелочные элементы освобождаются из решеток алюмосиликатов и в виде ионов уносятся природными растворами в море. Однако, как известно, в морской воде значительно накапливается лишь натрий, все же остальные щелочные элементы значительно сорбируются глинами, что было хорошо известно для калия. При этом, как показал Нолл (Noll), сорбция калия, рубидия и цезия глинами соответственно пропорциональна поляризующей силе каждого иона, т. е. происходит наибольшая сорбция глинами цезия. Сорбция глинами лития недостаточно изучена, хотя его содержание в глинах не уступает содержанию, например, в гранитах.

Как в магматическом цикле геохимическая история рубидия (и цезия) связана с калием, так и в биосфере поведение рубидия регулируется калием. В осадочных породах и, как ниже увидим, в почвах распределение калия и рубидия (и цезия) идет параллельно. Что касается лития, то в некоторый момент истории совместной миграции его, например, с натрием, происходит расхождение путей. Так, например, литий постоянно обнаруживался в калиевой селитре и не находился в натриевой. Для лития отмечают концентрацию в соленых озерах (нередко вместе с накоплением бора). Отмечается концентрация его в глауконите и т. п.

Качественно литий был обнаружен в почвах еще Бунзеном, который одновременно обратил внимание на то, что растения с почв, образовавшихся на гранитах, содержат больше лития.

Далее литий в почвах был найден Ритхаузенем (Ritthausen), Порлецца (Porlezza) и Донати (Donati), Хемпелом (Hempel) и Клемперером (Klemperer) и др.

* Хорошо известно, что Li (0,78 Å) в минералах основной магмы — оливине и др. — замещается двухвалентным Mg (0,78 Å).

В. И. Вернадский при изучении геохимии Rb, Cs, Li обнаружил литий в русских почвах (б. Самарской и Тульской губ.).

Количественные определения лития в почвах были сделаны много численными последователями в разных странах.

Распределение калия и натрия, их поведение в почвах достаточно известны, и этому вопросу посвящено значительное число работ. Биогеохимическая роль этих элементов также прекрасно исследована. Что касается редких щелочных элементов, то и закономерность распределения их в почвах и их биогеохимическая роль мало или совсем не изучены.

Мы можем напомнить, в частности, на основе исследований нашей лаборатории, о существовании так называемой литиевой флоры (очень специфической — из семейства главным образом *Ranunculaceae*, например, род *Thalictrum* из *Solanaceae* — род *Lycium* и др.), виды которой всегда содержат в десятки раз больше лития, чем все другие растения с тех же почв. При высоких концентрациях лития в природных растворах он токсичен для растений.

Мы наблюдали повышение содержания и рубидия в некоторых растениях (независимо от содержания калия). Интересно напомнить, что рубидий (и цезий) накапливается в сетчатой оболочке глаз рогатого скота. Это все, что мы знаем о редких щелочных элементах в интересующем нас направлении.

Переходим к вопросу о содержании редких щелочных элементов в почвах Русской равнины.

Почвы Хибинской тундры

Почвы горной Хибинской тундры на значительных пространствах образуются на продуктах выветривания нефелиновых сиенитов. Эти почвы, как мы видели из наших данных, несколько обеднены SiO_2 и несколько обогащены Al_2O_3 , что характерно для процесса образования почв на нефелиновых сиенитах, особенно подзолистых и гумусо-иллювиальных почв.

Таблица 45
Содержание лития, натрия, калия и рубидия в почвах тундры
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Среднее содержание			
				Li	Na	K	Rb
44	Подзолистая гумусово-иллювиальная	A_0A_1	0–3	—	0,34	1,03	} $\leq 0,01$
		A_2	3–6	0,0016	1,50	1,03	
		B	6–25	0,0011	0,81	3,18	
		C	25	0,0017	1,45	4,19	
43	Торфяно-глеевая	A_0	0–15	0,0039	1,53	2,59	
		A_1	15–25	—	—	—	
		B	25–30	—	1,25	3,62	
42	Почвы горной тундры	A_0A_1	0–25	—	1,35	2,38	
		B	25–45	0,0021	1,78	2,80	
		C	45–65	—	1,46	2,58	

Эти почвы содержат много органического вещества, особенно в верхних горизонтах. Все почвы богаты щелочными элементами, в частности калием. Однако при повышенном содержании калия содержание лития наименьшее по сравнению с другими зональными почвами, в которых содержание К и Li (Rb), как увидим дальше, идет, как правило, параллельно (табл. 44). Это отступление для хибинских почв находит объяснение в том, что литий и рубидий (и особенно цезий) в нефелиносиенитовых остаточных магмах значительно не накапливаются подобно накоплению (в калиевых полевых шпатах) в гранитных пегматитах и гранитах. Содержание в гранитах лития около 0,013%, рубидия около 0,05%, а в нефелиновых сиенитах Li 0,0015% и Rb около 0,01%. Действительно, и А. Е. Ферсман отмечал малое содержание лития в нефелиновых сиенитах Хибин. Нужно полагать, что содержание цезия в этих почвах очень низко, <0,001%. Мы качественно не могли обнаружить в них цезий. Содержание же рубидия $\leq 0,01\%$.

Подзолистые почвы

Распределение лития в подзолистых почвах идет параллельно распределению калия по почвенным горизонтам этих почв. Для разреза почвы № 37 и 38 особенно ясно видно увеличение содержания лития и калия в направлении к более глубоким горизонтам (горизонт В). В подпочве, как правило, содержание лития несколько выше (невыветрившиеся породы). Следует отметить высокое содержание рубидия в образцах почв № 37 и 38 (горизонт А), связанное, очевидно, с тем, что эти почвы развиты на глинах, алюмосиликаты которых сорбируют и, вероятно, увлекают в решетку этих минералов рубидий, подобно калию, также содержащемуся здесь в повышенном количестве (табл. 46).

Таблица 46
Содержание лития, натрия, калия, рубидия в подзолистых почвах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Среднее содержание			
				Li	Na	K	Rb
35	Среднеподзолистая	A	0–10	0,0023	0,60	1,69	—
		B	35–45	0,0024	0,34	1,29	—
		C	55–65	0,0025	0,30	1,43	—
			95–105	0,0020	0,36	1,55	—
37	Подзолистая на ленточных глинах	A ₁	—	0,0040	0,74	2,58	0,0080
		A ₂	—	0,0040	0,81	3,00	—
		B	—	0,0060	0,93	3,15	—
38	Подзолистая на валунах	A ₁	—	0,0017	0,76	2,44	0,0077
		A ₂	—	0,0039	0,81	2,83	—
		B	—	0,0056	0,80	3,13	—

Минимум содержания лития и рубидия в верхних горизонтах и максимум в глубоких горизонтах дерново-подзолистых почв наблюдал и Д. Иванов, например, в дерново-сильноподзолистом тяжелом суглинке Московской обл., Уваровского района:

Глубина, см	Горизонт	Li, %	Rb, %
0–4	A ₀	0	$2 \cdot 10^{-3}$
4–9	A ₁	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
15–25	A ₂	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
35–40	B	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
70–80	B	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
80–90	C	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
150–160	C	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Отметим повторяющуюся почти для всех без исключения почв закономерность в отношении лития и рубидия: содержание рубидия в почвах в среднем выше лития в несколько раз; отношение Rb : Li=3 обычно для кислых пород.

Серые лесные почвы

Серые лесные (и бурые) почвы по содержанию и распределению лития напоминают подзолистые. Более глубокие горизонты несколько богаче литием, чем лежащие выше почвенные горизонты. Содержание лития и калия идет параллельно; содержание рубидия такое же, как лития (табл. 47).

Таблица 47
Содержание лития, натрия, калия и рубидия в лесных почвах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Среднее содержание			
				Li	Na	K	Rb
2	Серые лесные	A	0–5	0,0026	0,69	2,33	—
		A ₁	20–25	0,0026	0,74	2,49	—
		B	40–45	0,0038	0,69	2,55	—
		C	75–80	—	0,69	2,42	—
			100–105	0,0042	0,70	2,41	—
61	Серые лесные	A ₀	0–20	0,0027	—	—	—
23	Бурые лесные	A	0–5	0,0040	0,68	1,68	0,0031
		B	32–40	0,0056	0,59	1,95	—

Черноземы

Во всех почвенных горизонтах черноземов содержание лития более или менее одинаково и пропорционально содержанию калия. Может быть, верхние горизонты (А и В) несколько богаче нижележащих. Эта тенденция убывания всех щелочных элементов с глубиной замечается для трех исследованных нами черноземов почв. Содержание лития и рубидия в глинистых и суглинистых черноземах наибольшее и строго пропорционально содержанию калия. Очевидна сорбция минералами глин K, Rb, Li. Отношение Rb : K в этих почвах равно в среднем $3,3 \cdot 10^{-3}$ против отношения Rb : K = $1 \cdot 10^{-2}$ в среднем для магматических пород и кристаллических сланцев (см. возможное объяснение этого факта дальше). Содержание лития в почвах ближе к среднему содержанию лития в сланцах или гранитах* (табл. 48).

Таблица 48
Содержание лития, натрия, калия и рубидия в черноземах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Среднее содержание			
				Li	Na	K	Rb
3	Обыкновенный глинистый чернозем	A ₁	0–5	0,0041	0,55	2,20	0,0075
		A ₂	24–32	—	0,61	2,16	—
		B	80–88	0,0030	0,57	1,77	—
		C	128–144	0,0040	0,64	1,84	—
5	Суглинистый чернозем	A	0–5		0,20	2,09	0,0089
		B	45–50	0,0046	0,17	2,06	—
9	Приазовский чернозем	A	0–5	0,0038	0,86	2,52	0,0075
		B	40–45	0,0046	0,84	2,38	0,0071
		C	90–95	0,0037	0,86	2,01	0,0057

Тенденцию к заметному обогащению щелочными металлами верхних горизонтов черноземов и убыванию их к глубоким горизонтам отмечает и Д. Иванов. Например, в черноземе мощном, тучном, глинистом, на лёссовидном суглинке Курской области (Стрелецкая степь):

Глубина, см.	Горизонт	Li, %	Rb, %
0–10	A ₁	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
40–50	A ₁	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
90–100	П *	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$

* Для советских гранитов и сланцев Толмачев и Филиппов нашли соответственно 0,006 и 0,0089% Li, тогда как для германских Гольдшмидт и Штрок нашли Li 0,013% в гранитах и 0,0046% в сланцах.

120–130	К *	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$
170–180	К	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$
190–200	К	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
230–240	К	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
250–260	С	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
280–290	С	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
350–360	С	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$

* Обозначения горизонтов П и К см. у Д. Иванова.

Каштановые и сероземные почвы

Изучены каштановые почвы и сероземы с явными признаками засоления. Вместе с данными для этих почв приводятся данные (по рубидию) для солонцов и солончаков Прикаспийских степей.

Распределение лития и рубидия в этих почвах напоминает их распределение в черноземах. Как в каштановых почвах, так и в сероземах появление натрия (при засолении) не нарушает обычных соотношений между К, Rb и Li.

В солончаках и солонцеватых сероземах содержание рубидия заметно колеблется, что, вероятно, связано с различным содержанием в них калия (табл. 49).

Таблица 49
Содержание лития, натрия, калия и рубидия
в каштановых почвах и сероземах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см	Среднее содержание			
				Li	Na	К	Rb
							0,0073
15	Светлокаштановые	A	0–5	0,0031	1,07	2,22	0,0063
		B	30–35	0,0048	0,94	2,28	0,0054
		C	60–65	0,0036	0,83	1,93	0,0047
		C	111–115	0,0031	1,04	2,19	
							0,0046
19	Серозем пустынный	A	0–5	0,0023	1,19	1,94	
		B	65–70	0,0053	1,18	1,78	
		C	160–170	0,0050	1,21	1,92	
20	Солонцеватый серозем	A	—	—	—	—	0,0027
12	Солончак	A	—	—	—	—	0,0067
18	»	A	—	—	—	—	0,0019

Красноземы

Красноземы содержат наименьшее количество щелочных элементов по сравнению со всеми другими почвами. Это связано с своеобразием латеритного процесса, при котором щелочные металлы теряются в значительных количествах в первой стадии разрушения пород.

Таблица 50
Содержание лития, натрия, калия и рубидия в красноземах
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см	Среднее содержание			
				Li	Na	K	Rb
32	Краснозем Батумского ботанич. сада	A	0	0,0025	0,08	0,43	0,0005
		B	40–50	0,0013	0,80	0,18	—
		C	90–100	0,0011	0,03	0,18	—
34	Краснозем рододендрового леса	A	0	0,0014	0,08	0,24	0,0005
		B	40–50	0,0020	0,08	0,18	—

Вместе с тем, базальты и андезиты, на которых развиты красноземы, в свою очередь очень бедны литием, калием и рубидием (как вообще основные породы) (табл. 50).

Некоторые выводы

На основании наших расчетов и результатов анализов более 1000 образцов почв разных стран отношение $K : Na$ равно 2,2, в главных же зональных почвах СССР в среднем близко к 3. К этому же отношению приближается содержание калия и натрия в красноземах. Исключение составляют, с одной стороны, почвы Хибин, с другой — почвы нашего Юга. Первые содержат в общем много натрия вследствие того, что образованы на богатых натрием нефелиновых сиенитах или их производных; вторые — каштановые и сероземы — содержат много натрия в результате засоления. Содержание же лития колеблется во всех наших почвах в узком пределе от $1 \cdot 10^{-3}$ до $6,9 \cdot 10^{-3}\%$. Это еще больше убеждает нас в том, что литий в биосфере больше связан с историей калия, чем. натрия.

При этом почвы, образовавшиеся на основных породах, как хибинские или красноземы, содержат наименьшее количество лития. В исследованных нами почвах наибольшие количества лития и рубидия (цезия) находятся в глинистых черноземах. Однако действительно необычно высокие количества лития и рубидия (цезия) наблюдаются в почвах на гранитах, например, у нас в почвах с Урала, в частности на турмалиновых гранитах, на месторождениях лепидолитов, турмалина и других минералов лития и рубидия (цезия). Как правило, во всех наших нормальных почвах содержание рубидия в несколько раз выше, чем содержание лития.

Подобные же отношения наблюдаются и для почв зарубежных стран (табл. 51). Среднее содержание этих элементов для всех исследованных почв составляет для лития $3 \cdot 10^{-3}\%$ (из —450 определений), а для рубидия $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ (из 500 определений).

Таблица 51
Содержание рубидия, лития и цезия в почвах разных стран
(в %)

Почвы	Пределы содержания Rb	Среднее	Пределы содержания Li	Среднее	Среднее для Cs	Автор
С С С Р						
Разные почвы (42)	$1 \cdot 10^{-3}$ – $8,9 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$ – $6,0 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	А.П. Виноградов и Т. Ф. Боровик-Романова, 1946
» (40)	$1 \cdot 10^{-3}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	Д. И. Иванов, 1954
Разные почвы Европы (22)*	$2 \cdot 10^{-3}$ – $1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	—	—	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	G. Bertrand, D. Bertrand, 1946
Ф р а н ц и я						
Разные почвы (10)	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$ – $2,4 \cdot 10^{-3}$	—	—	Truchot, 1874
С Ш А						
Разные почвы (26)	$1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	Robinson, 1914
Те же почвы (31)	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	Sleinkoenig, 1915
Ш о т л а н д и я						
Разные почвы (6)	$3 \cdot 10^{-3}$ – $6 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$ – $8 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	—	Mitchell, 1948
» (161)	$2 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	—	Swaine, 1955
Я п о н и я						
Разные почвы (28)	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	—	10^{-4}	Hirai, Takagi, 1937
» (15)	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ (?)	$2 \cdot 10^{-4}$ (?)	$1 \cdot 10^{-4}$	Yamagata, 1950
В е л и к о б р и т а н и я *						
Разные почвы (21)	$1,4 \cdot 10^{-2}$ – $3,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$ – $1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	—	Butler, 1954

* Без сплавления; экстракция соляной кислотой прокаленного остатка почвы.

Интересно сравнить содержание этих элементов в почвах с содержанием их в породах и морской воде (в %).

	Изверженные породы	Глинистые осадки	Почвы	Морская вода
Li	0,005	0,005	0,003	0,000015
Na	2,6	0,7	0,65	1,06
K	2,5	2,3	1,4	0,038
Rb	0,03	0,04	0,015	0,00002
Cs	0,001	0,001	(0,001)	0,0000002
Rb : K ~	0,01	0,015	0,01	0,0005

Отношение Rb : K: для почв 0,01; то же для наземных растений; для моря 0,0005; то же (около 0,0004) для морских организмов в среднем. Таким образом, почвенные растворы в этом отношении отличаются от растворов моря, и, следовательно, наземные организмы живут в среде, отличной от моря по отношению Rb : K.

Распределение щелочных элементов по вертикальному разрезу почв несколько различно. В черноземах, каштановых почвах, красноземах и других почвах количество калия и, соответственно, рубидия увеличивается от нижних горизонтов к верхним, т. е. верхний, наиболее гумусированный горизонт почв и наиболее богат рубидием (цезием). Эта картина плавного увеличения содержания рубидия (цезия) к верхнему горизонту несколько нарушается в тундровых и дерново-подзолистых почвах. Но в обоих случаях калий и рубидий идут параллельно, что объясняется, как мы видели, близостью их свойств, в частности близостью размеров ионов, способностью изоморфно замещаться и пр. Следует обратить внимание на то, что рубидия из почв как будто бы теряется относительно больше, чем калия. Однако к этому выводу можно прийти, если принять среднее содержание рубидия в земной коре по Гольдшмидту (Goldschmidt) $3 \cdot 10^{-20}\%$, между тем Толмачев и Филиппов для пород земли указывают содержание рубидия в $1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-20}\%$. Извлечение соляной кислотой из прокаленного остатка почв дает лишь около 10% общего содержания рубидия в почвах. Это указывает, что рубидий находится главным образом в нерастворимой форме — в решетке алюмосиликатов; значительная часть его вымывается только при их разрушении. Литий лишь в общих чертах повторяет распределение калия. В большинстве почв гумусированные горизонты содержат повышенное количество Li по сравнению с содержанием его в более глубоких горизонтах. Однако в почвах тундры в дерново-подзолистых почвах верхние горизонты обеднены литием и максимум его содержания здесь приходится на более глубокие горизонты. Литий выносится из верхних горизонтов. Потеря лития отвечает потере калия и относительно больше, чем потеря рубидия. Растения, за исключением «литиевой» флоры, содержат лития на 1–2 порядка меньше, чем его находится в почвах. Некоторая часть лития, вероятно, имеется в водных растворах почв. Это указывает на большую подвижность лития; он накапливается иногда и в водных минералах — глауконите, боратах. Отмечались неоднократно нахождение лития и его накопление в бессточных соленых озерах, вместе с барием также в почвах с солончаками и т. п.

Наконец, несколько слов о содержании цезия в почвах. При спектральных анализах нам не удавалось определить его количественно. Исходя из чувствительности метода, можно было считать, что его содержание в почвах не больше $1 \cdot 10^{-4}\%$, а отношение Rb : Cs близко к 50, Д. Иванов для почв Русской равнины нашел $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Cs, а Ямагата (Yamagata) для почв Японии $\sim 10^{-4}\%$ Cs. Г. Бертран (G. Bertrand) и Д. Бертран (D. Bertrand) в некоторых почвах Франции обнаружили спектральным путем от $3 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-30}\%$ Cs (в среднем около $5 \cdot 10^{-40}\%$). При этом в почвах на гранитах установлены наибольшие количества цезия.

9. СТРОНЦИИ И БАРИИ В ПОЧВАХ

Наибольшая концентрация стронция и бария наблюдается в породах: остаточной магмы, прежде всего в щелочных породах — сиенитах, затем гранитах. Стронций и барий находятся здесь в минералах кальция и калия (авгит, роговая обманка, калиевые полевые шпаты), а также совместно с редкими землями (благодаря близким размерам ионов), в апатитах и т.д. Известны обширные области, где все магматические породы богаты стронцием (или барием), подобно области распространения у нас на Кольском полуострове нефелино-сиенитового массива или Скалистым горам (по сравнению с другими областями США) и др. Содержание в этих породах стронция и бария достигает иногда целых процентов:

	Ca	Sr	Ba	Отношение Ca : Sr
Нефелиновые сиениты	2,0	0,12	0,16	16
Граниты	1,58	0,008	0,08	50
Основные породы (базальты)	6,7	0,0044	0,03	150
Глины	2,53	0,045	0,08	55

В гранитах стронция в 2–3 раза меньше, чем в средних и щелочных породах. Но содержание стронция в гранитах выше содержания кальция в сиенитах. В гранитах, как правило, барий преобладает над стронцием в 1,5–3 раза.

В биосфере парагенезис стронция (и бария) также связан с минералами кальция. Стронций захватывается благодаря близости ионных радиусов (Ca 1,06 Å, Sr 1,27 Å, Ba 1,43 Å) арагонитом, а также кальцитом, ангидритом и другими минералами кальция.

Стронций и барий, помимо того, дают собственные минералы (целестин, барит и др.), которые нередко рассеяны в осадочных породах, в подпочвах и почвах*. Растворимость бикарбоната стронция больше, чем кальция. Отсюда высокая подвижность Sr^{2+} . Поэтому отношения Ca : Sr в биосфере чрезвычайно характерны и указывают на те процессы, которые приводят к различным соотношениям Ca : Sr при их совместной миграции. В почвах качественно Sr и Ba были обнаружены давно, однако их распределение в почвах начали изучать лишь в последнее время. В зависимости от характера пород, на которых образовались почвы, известны почвенные провинции с резким обогащением, например, барием, когда почва развита на породах с баритом (например, в некоторых штатах США — Виргиния и др.), или стронцием (целестин, например, в некоторых почвах Средней Азии). Подобные почвы нередко становятся неплодородными, растения, поглощающие барий, — ядовитыми. Известны виды (из рода *Astragalus*), которые накапливают преимущественно барий.

Биохимическая роль стронция и бария недостаточно изучена, хотя их влияние на растения и животные несомненно**.

П о ч в ы т у н д р ы, как мы уже отмечали, развитые часто на нефелино-сиенитовых породах, содержащих значительные количества стронция и бария, сами также содержат максимальные количества этих элементов по сравнению с другими почвами равнины при малом содержании в них кальция, вымытого из почв благодаря большому увлажнению северных почв. При этом содержание стронция либо одинаково с содержанием бария, либо стронция несколько больше. Эти почвы могут быть охарактеризованы по содержанию этих элементов как принадлежащие к стронциевой

* Целестин

** Sr и Ba образуют скелеты некоторых морских организмов. Sr нарушает у животных развитие костной системы.

геохимической провинции. Максимум содержания стронция и бария в почвенном разрезе этих почв — в нижних горизонтах, в подпочве. Можно отметить некоторое обогащение стронцием и барием горизонта A_1 (например, разрез № 44).

При очень высоком в общем содержании стронция в этих почвах (см. содержание его в почвообразующих породах) можно представить, что известная часть стронция все же была уже вынесена почвенными водами вследствие растворимости $SrCO_3$, $Sr(HCO_3)_2$ и других его солей. Подвижность же Ва, который находится в почвах в виде $BaSO_4$, вследствие малой растворимости этой соли ограничена, причем SO_4^{2-} появляется в этих почвах в результате распада и окисления органического серусодержащего вещества в гумусовом слое почв (табл. 52).

Подзолистые почвы (разрезы № 35, 37, 38) при малом содержании кальция содержат исключительно мало стронция, в среднем около 0,01%, тогда как содержание бария практически не отличается от содержания во многих других почвах Русской равнины. Таким образом, если в почвах тундры Кольского полуострова отношение $Sr : Ba$ составляет около 1, то в подзолистых почвах равнины это отношение близко к 1 : 10. При этом поведение бария как в этих, так и в большинстве других исследованных нами почв более или менее однообразно и почти одинаково во всех почвах. Содержание же стронция в подзолистых и других почвах резко колеблется. Здесь имеет место та же причина — большая растворимость солей стронция и, в частности, $SrSO_4$ по сравнению с $BaSO_4$.

Таблица 52
Содержание стронция и бария в почвах тундры
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвен- ный гори- зонт	Sr	Ba	Ca	Отношение	
						Ca : Sr	Ba : Sr
42	Почва горной тундры	A_0A_1	0,090	0,071	1,51	17	0,79
		B					
		C					
44	Подзолистая гумусо- иллювиальная	A_2	0,200	1,150	0,47	2	0,75
		B	0,037	0,086	0,77	20	2,32
		C	0,034	0,150	1,42	42	4,40
43	Торфяно-глеевая	A_1	0,120	0,052	1,36	11	0,43
		B	0,280	0,130	0,81	3	0,47

В подзолистых почвах отмечается явное накопление бария в верхних горизонтах и особенно в горизонте А, где содержание бария достигает максимума, тогда как для стронция это не так очевидно. В горизонте С содержание стронция достигает максимума для подзолистых почв.

Качественные определения стронция и бария в подзолах Чехословакии, выполненные Пеличек (Pelizěk), и количественные определения Робинсона для почв США дали ту же картину: в почвах содержалось меньше стронция и больше бария. Робинсон (Robinson) и Слейтер (Slater) обращали внимание на обогащение барием гумусовых горизонтов. Строгой параллельности в содержании стронция и кальция не отмечается. Но общее правило для всех почв — чем более известковиста почва, тем больше в ней стронция — в общем выдерживается.

Сравнивая теперь подзолистые почвы Севера и средней полосы, можно видеть изменения в содержании стронция и бария (и других элементов), вызванные различием породообразующего материала (табл. 53).

Таблица 53
Содержание стронция, бария и кальция в подзолистых почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Sr	Ba	Ca	Отношение	
						Ca : Sr	Ba : Sr
35	Средняя подзолистая (Москва)	A ₁	0,005	0,069	0,39	78	13,8
		B ₁	0,003	0,030	0,29	97	10,0
		B ₂	0,009	0,042	0,37	41	4,2
		C	0,009	0,033	0,30	33	3,6
37	Подзолистая на ленточных глинах	A ₁	0,008	0,100	0,51	64	12,5
		A ₂	0,003	0,088	0,53	177	29,3
		B	0,015	0,049	0,62	41	3,3
38	То же на валунном суглинке	A ₁	0,005	0,010	0,54	108	2,0
		A ₂	0,016	0,064	0,50	31	4,0
		B	0,015	0,078	0,62	41	5,2

Серые лесные почвы (и бурые). В них так же мало стронция, как и в подзолистых почвах, при малом содержании кальция. Содержание во всех почвах бария также выше содержания стронция. Максимум содержания стронция и бария — в подпочвах; горизонт А явно обогащен барием (табл. 54) вследствие тех же процессов преимущественного выноса стронция и бария из подпочв и почв, о которых мы уже говорили выше.

Черноземы. В черноземах содержание стронция несколько меньше или одинаково с содержанием бария, но сумма их выше, чем в подзолах или лесных почвах. При всех прочих условиях содержание стронция и бария или отношение Sr:Ba является показателем, как мы можем сейчас заметить, типа почвообразовательного процесса. Содержание бария довольно высоко — до 0,5% — и более или менее одинаково во всех горизонтах черноземов. При большом содержании кальция в этих почвах нет полной параллельности в содержании кальция и стронция.

Нельзя отметить преимущественного накопления стронция или бария в каком-либо одном горизонте почв. Колебания в содержании стронция по горизонтам, однако, более значительны, чем в содержании бария (табл. 55).

Светлые каштановые почвы. Здесь содержание стронция выше, чем в подзолистых и лесных почвах, почти на полпорядка и практически одинаково с барием при относительно большом содержании кальция. В горизонте А явно выше содержания бария (и стронция?). По мере увеличения содержания кальция (например, горизонт В) увеличивается и содержание стронция. Таким образом, распределение стронция и бария в этих почвах напоминает черноземы (табл. 56).

Таблица 54
Содержание стронция, бария и кальция в серых лесных почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Sr	Ba	Ca	Отношение	
						Ca : Sr	Ba : Sr
61	Серые лесные	A ₀	0,030	0,060	—	—	2,0
		A ₁ A ₂	0,018	0,034	—	—	1,89
		A ₂ B ₁	0,017	0,034	—	—	2,0
		B ₂ B ₃	0,033	0,040	—	—	1,21
		C	0,058	0,079	—	—	1,36
2	Выщелоченные серые лесные	A	0,016	0,041	0,9	56	2,66
		A ₁	0,016	0,033	0,63	40	2,03
		B ₁	0,012	0,034	0,63	53	2,83
		B ₂	0,012	0,037	0,72	60	3,04
23	Бурые лесные	A	0,005	0,031	0,42	84	6,20
		B	—	0,034	0,43	—	—

Таблица 55
Содержание стронция, бария и кальция в черноземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Sr	Ba	Ca	Отношение	
						Ca : Sr	Ba : Sr
3	Глинистый обыкновенный чернозем	A ₁	0,006	0,039	1,35	225	6,50
		A ₂	—	—	—	—	—
		B	0,095	0,027	8,35	83	0,28
		C	—	0,027	6,70	—	—
5	Суглинистый чернозем	A	—	—	1,47	—	—
		B	0,061	0,048	4,49	74	0,19
		C	—	—	—	—	—
9	Приазовский чернозем	A ₁	0,017	0,048	1,03	61	2,8
		A ₂	0,022	0,044	3,34	152	2,0
		B	0,030	0,045	6,05	201	1,5
		C	0,034	0,045	6,38	188	1,3

Таблица 56
Содержание стронция, бария и кальция в каштановых почвах и сероземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Sr	Ba	Ca	Отношение	
						Ca : Sr	Ba : Sr
14	Светло-каштановые	A ₁	0,025	0,041	0,72	29	1,6
		A ₂	0,010	0,026	0,73	73	2,6
		B	0,050	0,026	8,17	163	1,5
		C	0,034	0,037	4,79	140	1,0
19	Сероземы пустыни	A	0,015	0,041	0,62	41	2,7
		B	0,030	0,028	4,18	139	0,9
		C	—	0,029	6,21	—	—

С е р о з е м ы . Содержание стронция и бария напоминает содержание и распределение их по горизонтам в черноземах и каштановых почвах. Содержание стронция и бария близко или одинаково при большом содержании в почвах (и особенно в подпочве) кальция. Столь же явное накопление бария отмечается в горизонте А.

К р а с н о з е м ы . Как известно, эти почвы развиты на основных породах — андезитах и диабазах. Они содержат мало кальция и соответственно очень мало, ниже, чем в других породах, которые мы только что рассмотрели, содержат стронция и бария меньше 0,001%. Интересно отметить, что латеритные почвы США, исследованные Слейтером, Галмсом (Halms) и Байерсом (Byers), содержали также наименьшие количества бария в сравнении с другими почвами (табл. 57).

Таблица 57
Содержание стронция, бария и кальция в красноземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Sr	Ba	Ca	Отношение	
						Ca : Sr	Ba : Sr
32	Красноземы	A	0,006	0,014	0,31	52	2,3
		B	0,00	0,01	0,12	—	—
34	То же (рододендроновый лес)	A	0,001	0,01	0,21	210	10,0
		B	—	—	0,16	—	—

Некоторые выводы

Прежде чем коснуться вопроса о закономерности распределения стронция и бария в почвах, следует упомянуть о повышении содержания их в почвах, богатых сульфатами, особенно в верхних горизонтах. В почвах на серпентинитах (бедных Са и богатых Mg) обнаружены лишь следы стронция и бария*. Наконец, обращают внимание огромные содержания, до 3% и выше, бария в почвах, развитых на баритах. Эти почвы не плодородны, произрастающие на них травы ядовиты для животных. Робинсон, Уитстон (Whetstone) и Байерс, подробно исследовавшие этот вопрос в разных штатах США (Виргиния, Теннесси, Миссури, Коннектикут), отмечают, что эти почвы одновременно богаты SO_4^{2-} . Сульфат при этом не усваивается растениями, особенно когда имеется избыток бария и создается недостаточность SO_4^{2-} . Подобно этому влияет избыток бария на фосфат-ион. Содержание стронция и бария в почвах разных стран приведено в табл. 58.

Из изложенного видно, что в почвах СССР в среднем находится стронция 0,035%, а бария — 0,05%. В среднем, по мировым данным (около 300 определений), в почве находится 0,035% стронция и 0,05% бария (не считая «баритовых» почв). Если среднее содержание стронция в земной коре** составляет 0,035%, а Ba — 0,064%, то, очевидно, не происходит обогащения почв барием или стронцием.

Стронций и барий находятся в почвах либо в силикатах, например, калиевом полевоом шпате, гидрослюдах, либо в виде карбонатов и бикарбонатов или сульфатов. При этом, если в почвах много хлор-иона, то Sr^{2+} и Ba^{2+} выносятся постепенно в виде хлоридов. Робинсон наблюдал, что барий силикатов легче извлекается почвенными водами, чем BaSO_4 . Обменных Sr^{2+} и Ba^{2+} в почвах очень мало и, по опытам Робинсона, обменный Ba^{2+} составляет 0,01–0,18 мг-экв на 100 г почвы (извлечен CH_3COOH). Это главным образом барий гидрослюд. Митчелл (Mitchell) также извлекал стронций 0,5 н. CH_3COOH и находил его от 0,06 до 0,89 мг (в среднем 0,3 мг) на 100 г почвы (при извлечении Са от 65 до 320 мг), т. е., принимая в среднем содержание всего Sr около 0,04, а Ba 0,05%, растворимая часть каждого составляет меньше 1%.

В воде рек, по нашим определениям, содержится $\text{Sr} < 10^{-5}\%$, что дает некоторое представление о реальном содержании его в почвенных растворах. Именно, с растворимой частью бария (и стронция) связано ядовитое свойство почв, богатых стронцием и барием.

Таким образом, мы можем сказать, что в массивных горных породах содержание стронция и бария в среднем одинаково (может быть, лишь несколько преобладает Ba). В почвах мы наблюдаем частичное выщелачивание Ba^{2+} , но одновременно и его концентрацию в некоторых почвах в гумусовом горизонте в виде мало растворимого BaSO_4 и других плохо растворимых соединений. SrCO_3 , SrSO_4 и другие соединения более растворимы, и стронций более интенсивно вымывается из почв, чем барий, особенно в областях с большим количеством осадков. Присутствие NaCl и других солей в почвенных растворах увеличивает растворимость солей стронция. В результате абсолютное количество стронция в подзолистых и др. аналогичных почвах, по сравнению с массивными породами, падает, а отношение Ca : Sr составляет около 40–50, т. е. ниже, чем для пород земной коры (отношение Ca : Sr около 90).

* Качественно Ba в почвах определил Фельер (Failyer).

** Sr, по данным Нолл (Noll), — 0,04%. Кларк (Clarke) определял как 0,02%. См. Хевеши; (Hewesy). Ba-0,04%, по Энгельгардту (Engelhardt). Данные Нёвенберга (Neuweriberg) неверны для Ba. Мы пользуемся своими подсчетами.

Таблица 58
Содержание стронция и бария в почвах разных стран
(в %)

Почвы	Пределы содержания Sr	Среднее содержание Sr	Пределы содержания Ba	Среднее содержание Ba	Автор
С С С Р					
Почвы Русской равнины (46)	0,01–0,28	0,035	0,01–0,15	0,05	Виноградов и Боровик-Романова, 1941
С Ш А					
Почвы на баритах (Виргиния, Теннесси, Миссури, Коннектикут) (34)	—	—	0,08–3,74	0,05	Robinson, Whetstone, Byers, 1939. Robinson, Steinkenig, Müller, 1917
Разные почвы (9)	0,01–0,11	0,04	0,004–0,53	0,11	
» » (33)	—	—	0,0014–0,070	0,03	Slater, Holmes, Byers, 1937
» » (26)	0,008–0,09	0,035	0,0035–0,47	0,08	Robinson, 1914
» » (40)	0,001–0,3	0,03	0,001–0,3	0,03	Rogers, Gall, Gadden Barnette, 1939
» » (100)	—	—	0,006–0,08	0,04	Bull. of Soil. U. St. Bull. 72
» » (2)	—	—	0,028–0,06	0,044	Mc Hargue, 1913
» » (97)	—	—	0,009–0,10	0,06	Failyer, 1910
Ф р а н ц и я					
Разные почвы (22)	—	—	0,008–0,17	0,042	Bertrand Silberstein, 1928
Великобритания					
Почвы Сев. Шотландии (6)	0,01–0,05	0,027	0,07–0,2	0,11	Mitchell, 1948
Почвы Сев. вост. Шотландии (161)	$5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$	0,043	0,03–0,5	0,15	Swaine, 1955
И с п а н и я					
Разные почвы (77)	0,1	Ок, 0,1	—	—	Dean Guelbenzu, 1944
Я п о н и я					
Разные почвы	—	—	0,029–0,056	0,039	Shimo, Izawa, 1938
» »	—	(Ок, 0,05)	—	—	Hirai, 1937

В морской воде стронций (и кальций) находится частично в виде SrCO_3 , частично в виде SrSO_4 , причем отношение $\text{Ca} : \text{Sr}$ здесь составляет уже около 30, т.е. количество растворимого стронция по отношению к кальцию увеличилось по сравнению

с почвами и пресными водами (Sr выносятся раза в два скорее, чем Ca). Стронций, вследствие большей растворимости его солей в морской воде, чем CaCO_3 , накапливается в морской воде. В выпадающем из морской воды CaCO_3 отношение Sr : Ca около 1 : 100; стронций морской воды выпадает в известный момент морского га-логенеза в виде целестина и концентрируется в ангидритах и арагонитах при испарении морской воды. Из этих морских отложений он вновь с размывающими их водами попадает в почву.

Бария в морской воде в 4000 раз меньше стронция.

Барий главным образом в виде желваков BaSO_4 собирается в осадках дна моря. Очевидно, подобные желваки и стяжения BaSO_4 находятся и в почвах, богатых барием.

Возвращаясь к геохимическому поведению стронция и бария в почвах, можно на их примере прекрасно видеть значение почвообразующих пород, с одной стороны, и климатических факторов на содержание этих элементов в различных типах почв — с другой. Из табл. 59 видно своеобразное поведение стронция и бария в разных типах почв.

Таблица 59
Содержание кальция, стронция и бария в разных почвах
(в %)

Почвы	Ca	Sr	Ba	Отношение	
				Ca : Sr *	Ba : Sr *
Почвы тундры	1,0	0,13	0,10	16	1,5
Подзолистые	0,47	0,009	0,06	70	8,8
Лесные серые	0,62	0,02	0,04	60	2,5
Каштановые	} 3,64	0,03	0,03	100	1,6
Сероземы					
Черноземы	4,36	0,04	0,04	140	2,2
Красноземы	0,20	0,003	0,01	80	6,0

* Среднее из отношения Ca : Sr и Ba : Sr для отдельных почв.

Подзолистые почвы Кольской тундры показывают пример влияния богатых стронцием подпочвенных пород на содержание стронция в почвах. Подзолистые (и серые лесные) почвы, а также красноземы показывают влияние климатических условий, легко нарушающих отношение Sr : Ba. Черноземы, сероземы и каштановые почвы средней русской полосы показывают одинаковую картину в распределении стронция и бария. Таким образом, глубину процесса подзолообразования при прочих равных условиях (содержание Sr и Ba и др.) можно характеризовать по все более расходящемуся отношению стронция и бария, т. е. по увеличению содержания бария и резкому уменьшению количества стронция.

10. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИТРИЙ

Редкоземельные элементы и иттрий встречаются в породах и минералах вместе, тогда как скандий, элемент той же третьей группы Менделеевской системы, распределяется в породах и минералах по другим законам (см. скандий). Это, в частности, связано с различием ионных радиусов — у Sc^{3+} 0,83 Å, у La^{3+} 1,22 Å и незначительно (вследствие так называемого лантанидного сжатия) уменьшается далее для остальных редкоземельных элементов до 0,99 Å у Lu^{3+} . Радиус иона Y 1,06 Å. Распространенность редкоземельных элементов с четным атомным номером выше по сравнению с сосед-

ними редкоземельными элементами, нечетными. Их количества в породах находятся в среднем в некоторых постоянных соотношениях. Однако нередко в одних минералах преобладает содержание первых 6–7 редкоземельных элементов, так называемой цериевой группы, например, в минералах монаците, апатите и др., а в других — значительно повышено содержание последних семи редкоземельных элементов и иттрия, так называемой иттриевой группы, например, в минералах ксенотиме, вииките и др. В породах и минералах они ведут себя как трехвалентные элементы, хотя некоторые из них имеют несколько валентностей (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} и Ge^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+}). Благодаря близости у трехвалентных редкоземельных элементов ионных радиусов с ионным радиусом Ca^{2+} они изоморфно замещают Ca в ряде минералов, например, накапливаются в апатитах. Возможно, что в условиях биосферы редкоземельные элементы встречаются и в двухвалентном состоянии, в частности Eu^{2+} , который в этом случае относительно устойчив и похож на Sr^{2+} . В четырехвалентной форме редкоземельные элементы (например, Ce) в природных условиях не наблюдались. В породах (гранитах) ΣTR составляет около 0,015%, или $\sim 0,02\%$ их окисей. В кислых породах их содержание выше, чем в основных. В кислых породах и пегматитах они накапливаются в минералах — апатите, ортите, которые в свою очередь иногда образуют монominеральные породы, например, ортитовые граниты, апатиты Хибин и др.

Соотношение для пород составляет $\sim 2,5$, по данным ряда авторов. В ΣY входит и содержание Y.

В осадочных породах, например, в сланцах разного возраста, содержание TR определил Минами (Minami). Для сравнения в табл. 60 мы приводим данные по содержанию TR в гранитах (по Сахама), в сланцах (по Мийами) и наши — для почв СССР.

Таблица 60
Содержание редкоземельных элементов в породах и почвах
(в %)

Элемент	Среднее для гранитов	Среднее для сланцев	Среднее для почв
La	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Ce	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
Pr	$1 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Nd	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Sm	$6 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Eu	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
Gd	$1 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
Tb	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Dy	$5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Ho	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Er	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Tu	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Yb	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Lu	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Y	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	—

На нахождение редкоземельных элементов в почвах неоднократно указывали Робинсон, Роджерс (Rogers), Митчелл, Клэффи (Claffy) и др. Эти данные носили качественный характер. Определение суммы TR в почвах было произведено Робинсоном для 47 почв США, причем их содержание в почвах колебалось от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1,6 \cdot 10^{-1}\%$. И. Д. Старынкевич сделала определения ΣTR для ряда почв Русской равнины (табл. 61).

Таблица 61
Содержание суммы редкоземельных элементов и иттрия в разных почвах
(в %)

Почвы	Почвенный горизонт	На сухую почву
Почва горной тундры (Хибины)	A ₁	0,02
Подзолистая на ленточных глинах	A ₁	0,017
Подзолистая на суглинках (Москва)	A ₁	0,01
Серая лесная (Тульский район)	A ₁	0,02
Приазовский чернозем	A ₁	0,018
Краснозем (Батумский ботанический сад)	A ₁	0,014
Почва США (среднее из 14 анализов)	—	0,024

Таким образом, среднее содержание в почвах ΣTR вместе с Y составляет около 0,015%, т.е. столько же, сколько в среднем находится в породах. Но так как содержание ΣTR в разных породах весьма заметно колеблется, то это отражается на их содержании в почвах. Действительно, в почвах горной тундры Хибин содержание ΣTR 0,049%, т.е. в 2 раза выше, чем в других почвах, если пересчитать содержание ΣTR на прокаленный остаток почв (почва № 42).

Наши количественные определения отдельных редкоземельных элементов в ряде почв СССР приведены в табл. 62.

Что касается содержания редкоземельных элементов цериевой группы, то оно совпадает с их содержанием в гранитах и сланцах. Определение редкоземельных элементов иттриевой группы менее точно, и, может быть, поэтому в среднем их содержание у нас оказалось несколько ниже, чем известно для горных пород. Но в общем соотношение между отдельными редкоземельными элементами одинаково в гранитах, сланцах, почвах.

Наибольшее количество TR обнаружено в почвах Хибин.

Наименьшее (TR $6,2 \cdot 10^{-4}\%$) для почв № 34 горизонта В (на основных породах).

Содержание Y в среднем около $10^{-3}\%$.

Рассмотрим поведение в почвах отдельных редкоземельных элементов. Помимо наших определений, известны данные для La других авторов. Так, Митчелл для Шотландских почв нашел La от $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}\%$, в среднем $3 \cdot 10^{-3}\%$. Свэн (Swaine)* — в тех же почвах — от $3 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}\%$, в среднем $5 \cdot 10^{-3}\%$.

Для других редкоземельных элементов количественные данные отсутствовали. Митчелл нашел от $3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$, в среднем — в тех же почвах Шотландии — $3 \cdot 10^{-3}$ Y, а Свэн от $1,8 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$, в среднем $6 \cdot 10^{-3}\%$ Y. Бутлер (Butler) в тех же почвах нашла от $1 \cdot 10^{-3}$ до $4,3 \cdot 10^{-3}\%$ Y, в среднем $2,6 \cdot 10^{-3}\%$. Причем было сделано

* Качественные указания на содержание La в почвах имеются у Роджерс, Клэффи, Голдиш (Goldish), Бутлер и др.

Таблица 62
Содержание редкоземельных элементов и иттрия в разных почвах СССР
(в %)

№ разреза	Почвы	Сумма TR+Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
42	Почвы горной тундры, Хибин, горизонт A ₀	2,7 · 10 ⁻²	6,35 · 10 ⁻³	11,0 · 10 ⁻³	1,3 · 10 ⁻³	4,9 · 10 ⁻³	9,8 · 10 ⁻⁴	<1,45 · 10 ⁻⁵
37	Подзолистые на ленточных глинах, Ленинград, горизонт A	6,9 · 10 ⁻³	11,0 · 10 ⁻⁴	2,6 · 10 ⁻³	3,5 · 10 ⁻⁴	1,35 · 10 ⁻³	3,4 · 10 ⁻⁴	<6 · 10 ⁻⁵
2	Выщелоченные серые лесные, Тульская обл., горизонт A	1,85 · 10 ⁻²	3,35 · 10 ⁻³	7,0 · 10 ⁻³	8,5 · 10 ⁻⁴	3,35 · 10 ⁻³	7,4 · 10 ⁻⁴	<1,8 · 10 ⁻⁵
5	Суглинистый чернозем, Воронеж, обл., горизонт A	8,8 · 10 ⁻³	1,5 · 10 ⁻³	3,15 · 10 ⁻³	4,5 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻³	5,7 · 10 ⁻⁴	<7 · 10 ⁻⁵
32	Краснозем, Батумский ботанический сад, горизонт A	7,5 · 10 ⁻³	1,45 · 10 ⁻³	2,85 · 10 ⁻³	4,0 · 10 ⁻⁴	1,65 · 10 ⁻³	5,5 · 10 ⁻⁴	<2 · 10 ⁻⁴
34	Краснозем, Батумский ботанический сад, горизонт B	6,2 · 10 ⁻⁴						

Таблица 62 (окончание)

№ разреза	Почвы	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
42	Почвы горной тундры, Хибин, горизонт A ₀	6,9 · 10 ⁻⁴	<1,45 · 10 ⁻⁵	4,9 · 10 ⁻⁴	<1,45 · 10 ⁻⁵	1,45 · 10 ⁻⁵	<1,45 · 10 ⁻⁵	<1,45 · 10 ⁻⁵	<1,45 · 10 ⁻⁵
37	Подзолистые на ленточных глинах, Ленинград, горизонт A	2,2 · 10 ⁻⁴	<6,0 · 10 ⁻⁵	1,6 · 10 ⁻⁴	<6 · 10 ⁻⁵	6,1 · 10 ⁻⁵	<6 · 10 ⁻⁵	6,8 · 10 ⁻⁵	<6 · 10 ⁻⁵
2	Выщелоченные серые лесные, Тульская обл., горизонт A	5,45 · 10 ⁻⁴	<1,8 · 10 ⁻⁵	4,0 · 10 ⁻⁴	<1,8 · 10 ⁻⁵	1,8 · 10 ⁻⁵	<1,8 · 10 ⁻⁵	1,7 · 10 ⁻⁵	<1,8 · 10 ⁻⁵
5	Суглинистый серозем, Воронеж, обл., горизонт A	3,4 · 10 ⁻⁴	<7 · 10 ⁻⁵	2,3 · 10 ⁻⁴	<7 · 10 ⁻⁵	7 · 10 ⁻⁵	<7 · 10 ⁻⁵	<7 · 10 ⁻⁵	<7 · 10 ⁻⁵
32	Краснозем, Батумский ботанический сад, горизонт A	3,0 · 10 ⁻⁴	<2 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴	<2 · 10 ⁻⁴	<2 · 10 ⁻⁴	<2 · 10 ⁻⁴	<2 · 10 ⁻⁴	<2 · 10 ⁻⁴
34	Краснозем, Батумский ботанический сад, горизонт B								

Примечания. Точность определения La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy — 6% от определяемой величины. Точность определения Er, Yb, Y — 25% от определяемой величины. TR из почв были выделены Е. К. Гольбрайх, рентгеноспектральные определения TR произведены Н. В. Туранской

определение Y в четырех профилях почв. Минимальное содержание — в верхних горизонтах. На глубине около 18 сантиметров заметно повышение содержания Y по сравнению с содержанием его во всех других горизонтах этих почв.

Поведение всех других редкоземельных элементов видно из табл. 62. Повторяется та же правильность — преобладание в почвах редкоземельных элементов с четными атомными номерами. Интересно, что содержание Nd равно содержанию La или близко к нему.

В почвах редкоземельные элементы находятся в минералах, обычно концентрирующих их, — в осадочных фосфоритах, апатите, ортите, монаците и др. При разрушении их часть редкоземельных элементов, по-видимому, переходит в почвенные растворы. Во всяком случае, Робинсон (Robinson), например, нашел, что раствором ацетата аммония можно извлечь из почв от $9 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-3}\%$ TR, в среднем около $3 \cdot 10^{-3}\%$ TR, т.е. около 10% от их валового содержания в почвах. На известную подвижность TR в почвах указывает также нахождение их в растениях*.

И. Д. Старынкевич, М. П. Белая, Скрибнер (Scribner), Люкс (Lux) качественно обнаружили редкоземельные элементы в золе растений. Робинсон наблюдал, например, что листья орешника (гикари — род *Сагуа*) более других растений концентрируют TR. В золе листьев этого растения находилось 2,5% TR. Была замечена тенденция к накоплению TR в листьях *Сагуа*, произраставших на почвах, наиболее бедных Са. Как хорошо известно, Ca^{2+} во многих соединениях изоморфно замещается TR. Растения, в том числе и *Сагуа*, произраставшие на почвах, образовавшихся на гранитах, содержали больше TR, чем растения с других почв. Это отмечается и у нас для растений Хибинской тундры, где в почвах имеется рассеянный апатит со значительным содержанием в нем TR.

Таким образом, среднее содержание всех редкоземельных элементов в почвах близко к их содержанию в сланцах и гранитах (см. табл. 60).

11. ТИТАН И ЦИРКОНИЙ (ГАФНИЙ) В ПОЧВАХ

ТИТАН

По существу, титан не является рассеянным или редким элементом — он в значительных количествах встречается и в магматических породах, и в виде распространенных минералов и мономинеральных пород, например, титаномагнетитов с содержанием Ti до 30%.

Однако его геохимия и тем более биогеохимия далеко не исчерпаны. Содержание титана в разных породах выражается следующими цифрами: в гранитах 0,23%, в базальтах 0,90%, в нефелиновых сиенитах 0,8%; среднее содержание титана в магматических породах 0,44%, в глинисто-песчаных осадочных породах 0,45%.

Главная масса титана связана с основными породами — диабазами, габбро и дериватами ультраосновной магмы, содержащими большую часть Mg и Fe, например титаномагнетитом, который, в частности, при разрушении дает наиболее распространенный минерал титана, нередко встречающийся и в почвах, — ильменит FeTiO_3 . Все другие титановые минералы рассеяны преимущественно в породах (титанит, брукит, анатаз и др.). Это главным образом простые соединения — окислы титана: рутил, брукит, анатаз; затем силикаты титана — сфен и другие, — далее Ti, рассеянный в роговых обманках, слюдах, биотитах и других в виде изоморфной подмеси. Все эти формы связаны с массивными породами. Рутил, ильменит, брукит и другие

* На миграцию TR в биосфере указывает находка Бредней (Bredley) копролита, состоявшего в основном из коллофана с 0,28% Ce_2O_3 и 0,38 La_2O_3 .

обычные минералы титана, очень твердые и тяжелые, накапливаются в осадочных породах и иногда в некоторых почвах как конечные продукты метаморфизации титансодержащих минералов и пород. Таким образом, титан подвижен и представлен в этих породах формой Ti^{IV} . Известна более редкая форма состояния (в некоторых минералах железа) Ti^{III} и комплексные соединения Ti^{IV} .

В биосфере минералы титана, как правило, не образуются, так как они не связаны с водой и в ней практически не растворяются. Возможно, в биосфере образуется TiO_2 — брукит. В. И. Вернадский считает, что, помимо того, существуют аморфные гидраты окиси титана — промежуточные продукты разрушения ильменита — лейкоксены и ксантитаны, — которые в некоторых случаях составляют значительную часть глин. Однако образование и превращение этих гидратов TiO_2 в осадочных породах и почвах изучено совершенно недостаточно. В итоге они переходят в кристаллические рутил и анатаз. Осадочные породы, образующиеся при разрушении базальтовых лав и других основных пород, содержат большие количества титана. Это особенно относится к тропическим и субтропическим латеритам Африки, Азии, к осадочным породам многих островов Тихого океана и др. Почвы на них исключительно богаты титаном, например, почвы Кении, содержащие 35% TiO_2 .

В почвах титан был обнаружен более ста лет назад. Теперь мы знаем, что содержание и накопление титана в почвах находятся в некоторой связи с характером почвообразовательного процесса.

На нахождение титана в русских почвах еще в 1910 г. впервые обратил внимание В. И. Вернадский, приведя анализ К. А. Ненадкевича для трех почв Тамбовской губ. Далее Н. А. Порфирьев дал анализы титана для некоторых почв Татарии. Наконец, у нас в лаборатории эти работы были возобновлены и напечатана статья Ш. Е. Каминской о титане в верхних горизонтах почв Русской равнины.

А. Н. Остряков и Б. Б. Полюнов изучали распределение титана в красноземах Аджарии (Чаква, Батум, ботанический сад).

Ниже мы приводим данные по распределению титана по профилю некоторых почв Русской равнины*.

П о ч в ы т у н д р ы . Количество титана в разных горизонтах хибинских почв обратно пропорционально количеству органического вещества, в них содержащегося. Таким образом, подпочвы содержат максимум титана. При этом, как и следовало ожидать, содержание титана здесь одно из самых высоких по сравнению с другими почвами равнин вследствие развития этих почв на основных породах. Наименьшее содержание титана в богато гумусированных верхних горизонтах почвы болотной тундры. Можно отметить вообще, что болотные, торфяные и тому подобные почвы содержат наименьшие количества титана (табл. 63).

Таблица 63
Содержание титана в почвах тундры
(в%)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание
42	Почвы горной тундры	A_0A_1	0,53
		B	0,687
		C	0,787

* В анализах принимала участие К. В. Горшкова.

Таблица 63 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание
44	Подзолистая гумусо-иллювиальная	A ₀ A ₁	0,150
		A ₂	—
		B	0,498
		C	0,600
43	Торфяно-глеевая	A ₀	0,63
		A ₁	—
		B	0,233

Подзолистые почвы. В них, как правило, мы наблюдали содержание титана ниже среднего — 0,3–0,4%, причем количество его повышалось к подпочве. Можно отметить увеличение его в горизонте вымывания этих почв, но мы не могли это проверить на достаточно большом материале.

Иоффе (Ioffe) наблюдал в двух случаях для подзолистых почв увеличение TiO₂ в горизонте B₂, что могло быть объяснено лишь новообразованием. Чем более песчаниста почва, тем меньше она содержит Ti; например, разрез № 35 по сравнению с разрезами № 37, 38 и др. Глинистые, тяжелые почвы всегда богаче титаном. Это относится и к другим видам почв (табл. 64).

Таблица 64
Содержание титана в подзолистых почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание
35	Среднеподзолистая суглинистая, легкая	A ₁	0,38
		B ₁	0,27
		B ₂	0,38
		C	0,30
37	Подзолистая на ленточных глинах	A ₁ A ₂	0,48
		B	0,508
38	Подзолистая на валунном суглинке	A ₁	—
		A ₂	0,416
		B	0,471
24	На горе Бык (Кавказ)	A	0,37
31	Черная от Mn почва (около Чиатур)	A	0,24

Таблица 65
Содержание титана в серых лесных и других почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание
Серые лесные и другие почвы			
61	Серая лесная	A ₀	0,350
		A ₁ -A ₂	0,330
		A ₂ -B ₁	0,407
		B ₂ -B ₃	0,433
		C	0,417
2	Выщелоченная серая лесная	A	0,46
		A ₁	0,505
		B ₁	0,461
		B ₂	0,444
		C	0,475
13	Бурая лесная	A	0,49
П о ч в ы К а з а н и (по Н. А. Порфирьеву, 1925)			
13	Черноземовидная глинистая почва (ст. Лаишевская)	A ₁	0,38
		B	0,45
		C	0,43
	Серая (деградированная) глинистая	A ₁	0,49
		A ₂	0,45
		C	0,48
	Черно-бурая, перегнойная, карбонатная, тяжелая	A ₁	0,43
		A ₁	0,45
		A ₂	0,50
		55–70 см	0,49
13	Почвы песчаных бугров (Раифовск. лесн. зап.)	—	Следы
	Подзолистая почва на лёссовидном суглинке (верхн. терраса Волги)	A ₁	0,29
		A ₂	0,30
		B	0,29
		C-B	0,35
	Чернозем на лёссовидном суглинке (Спасское опытное поле)	A ₁	0,37
		A ₂	0,38
	Болотная почва (Усадское луговое опытное поле)	—	0,0

Серые лесные почвы. По содержанию и распределению титана серые лесные почвы напоминают подзолистые. Особенно ясно распределение титана по горизонтам можно видеть в разрезе почвы № 61. Минимальные количества титана — в верхних гумусовых горизонтах и максимум — в подпочве (табл. 65).

Черноземы, каштановые почвы. В наших черноземах содержание Ti в среднем около 0,45%, причем во всех горизонтах практически одинаково.

Необходимо отметить, что и лёссы содержат в среднем подобные же количества титана, т. е. в среднем ниже, чем в породах земной коры (табл. 66).

Таблица 66
Содержание титана в черноземных и каштановых почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание
3	Глинистый обыкновенный чернозем	A ₁	0,41
		A ₂	0,53
		B	0,433
		C	—
5	Суглинистый чернозем	A	0,45
		B	0,438
9	Приазовский чернозем	A ₁	0,47
		A ₂	0,438
		B	0,393
		C	0,397
15	Светло-каштановые почвы	A ₁	0,42
		A ₂	0,453
		B	0,348
		C	0,400

Таблица 67
Содержание титана в сероземах
(в%)

№ разреза	Почвы и места взятых проб	Почвенный горизонт	Содержание
19	Сероземы пустыни (незасоленные) (около Буденновска)	A	0,24
		B	0,29
		C	0,33
	Сероземы Средней Азии (по И. И. Сипягину, 1946)		
	Почвы предгорий		
	Серозем тяжелосуглинистый (Ю.-Казахст. обл.)	—	0,21
	То же (Андижанский р-н, Ферганская обл.)	—	0,21

Таблица 67 (окончание)

№ разреза	Почвы и места взятых проб	Почвенный горизонт	Содержание
	То же (Красноводская обл.)	—	0,21
	Горная светло-каштановая тяжелосуглинистая (Илийский р-н, Алмаатинская обл.)	—	0,23
	То же (Каскеленск р-н, Алмаат. обл.)	—	0,24
	П о ч в ы р а в н и н		
	Серозем тяжелосуглинистый (Пахта-Аральский р-н)	—	0,08
	То же (Шаульдерский р-н, Ю.-Казахстанская обл.)	—	0,25
	Серозем супесчаный (Илийский р-н)	—	0,23
	Серозем на древних каспийских отложениях (Апшеронский п-ов)	—	0,13
	Серозем с признаками гидроморфности (Талды- Курганский р-н, Алмаатинская обл.)	—	0,18
	То же (Джамбулская обл.)	—	0,20
	То же (Меркендск. р-н, Джамбулская обл.)	—	0,25
	Темно-луговая тяжелосуглинистая (Сталингр. р-н, Фрунзенская обл.)	—	0,19
	Торфяно-болотная (там же)	—	0,19
	Лугово-болотная глинистая (Андижанский р-н, Ферганская обл.)	—	0,14
	Луговой солончак глинистый (Джамбулская обл.)	—	0,12
	П о ч в о о б р а з у ю щ и е и п о д с т и - л а ю щ и е п о р о д ы		
	Лёсс с глубины около 20 м (Каскелский р-н, Алмаатинская обл.)	—	0,24
	Лёсс с глубины около 10 м (Арысский р-н, Ю.-Казахстанская обл.)	—	0,19
	Красная третичная глина (Калининский р-н, Ташкентская обл.)	—	0,21
	Древний аллювий суглинистый (Шульдерский р-н)	—	0,16
	Древний аллювий супесчаный (там же)	—	0,30

Сероземы. Эти почвы содержат наименьшие из всех изученных нами почв количества Ti — около 0,2%, причем именно серозем (разрез № 19), как и другие бедные титаном почвы, имеет и наименьшие из всех почв количества Fe и Al, которые повышаются в нижних горизонтах этих засоленных почв. SiO₂ обогащен горизонт А.

Таким образом, между содержанием титана и железа в известных условиях в по-

чвах имеется параллелизм, геохимически легко объясняемый (разрезы 32, 34 и др.). С глубиной содержание Ti увеличивается. Это указывает как будто бы на заметную миграцию титана в направлении тока почвенных растворов (вместе с Fe).

Это отличие наших сероземов от других зональных почв по малому содержанию Ti в них (особенно горизонт А) подкрепляется новыми данными П. И. Синягина и других, которые мы приводим ниже. В разных почвах этой зоны сероземов оказалось в общем низкое содержание Ti (табл. 67).

Красноземы. Почвы Батумского ботанического сада из-под рододендронного леса имеют повышенное содержание Ti вследствие того, что подпочвой здесь, как мы уже видели, служат основные породы (табл. 68). Интересно отметить высокое содержание Ti и в верхнем горизонте А этих почв.

Процесс образования красноземов напоминает лишь некоторые черты латеритного процесса. В последнем же очень часто наблюдается [см. Гаррасовиц, Голл (Hall), Иоффе, Келли и др.] обогащение TiO_2 верхних горизонтов латерита и почв на нем.

TiO_2 (рутил, брукит) в присутствии подвижной SiO_2 и других ионов практически неподвижен, остается на месте.

Обогащение гумусового слоя титаном отмечается в данных Гейл-манна (Geilmann) для подобных же почв. Однако, например, Б. Б. Польшов дает разрез почв, развитых на туфобрекчии из Батумского ботанического сада, где содержание Ti в горизонте 3–10 см глубины меньше, чем в нижележащих. При этом среднее содержание Ti в этой почве очень мало — <0,10–0,30%. Гарди (Hardy) и Родригес (Rodrigues) также нашли более пониженное содержание титана в гумусовом горизонте латеритной почвы из Индии.

Таблица 68
Содержание титана в красноземах

№ разреза	Почва	Почвенный горизонт	Содержание
32	Краснозем из Батумского ботанического сада	А	0,79
		В	0,71
		С	0,73
34	Краснозем из-под рододендронного леса	А	0,68
		В	0,657

Относительно высокое содержание титана в наших красноземах ассоциируется с высоким содержанием Fe + Al.

Это особенно резко выявляется для красноземов и аналогичных почв, близких к латеритам и латеритным почвам тропиков — Африки (Египта, Гвинеи, Мадагаскара), Гавайских островов и т.д., где под влиянием высокой температуры и дождей выветривание магматических пород идет чрезвычайно быстро. Содержание Ti в этих почвах (и породах) идет всегда параллельно содержанию Fe.

Формы нахождения титана в почвах

Как мы уже говорили, титан находится главным образом в виде твердых минералов — конечных продуктов выветривания основных пород: ильменита, рутила и других, а также титаната железа, и в виде подмеси (рассеяния) во многих алюмосиликатах.

Значительная часть титана находится в невыветренных частицах глин, в слюдах, амфиболе, лепидомелане. Салминен (Salminen) считает, что именно в подобной форме титан находится главным образом в глинистых почвах Финляндии, нашей Карелии и других северных почвах. Но все эти минералы все же, по-видимому, подвергаются дальнейшему разрушению с образованием коллоидов — гидратов TiO_2 , — подобно лейкоксену и ксантитану, о которых подробно говорит В. И. Вернадский. Наконец, Иоффе считает, что некоторая часть Ti , возможно, находится в почвах в виде $Ti(HPO_4)_2$, что является новообразованием. Указания на образование в почвах минералов, бедных Fe, — титанатов — не проверены.

Титан, находящийся в почвах, частично извлекается крепкими кислотами. Так, Гейлманн нашел, например, что из лёссовых почв можно извлечь таким образом от 14 до 16% TiO_2 , из глинистых почв — от 4 до 8%. Однако отсутствуют данные, указывающие на нахождение водорастворимого Ti в почвенных растворах. Но свойство Ti , в частности в виде Ti^{4+} , допускают его ионное существование лишь в очень кислых растворах ($pH = 2-3$); в противном случае происходит гидролиз его солей. Единственным указанием на количество титана, находящегося в растворенной форме в почвенном растворе (почвенная выжимка), являются определения в подзолистой почве Московской обл., сделанные Ш. Е. Каминской, установившей в почвенном растворе $7 \cdot 10^{-6}\%$ Ti . Вероятно, это не был истинный раствор. В воде рек обнаруживается от $9 \cdot 10^{-7}$ до $2,5-10^{-6}\%$ Ti .

Вместе с тем имеются факты, указывающие на известную подвижность Ti в почвах. Так, Иоффе находил накопление титана в горизонте В подзолистых почв. Обнаружить достаточно ярко этот процесс на наших подзолистых почвах мы не смогли. С другой стороны, в сероземах мы отмечаем, что обедняется горизонт A_1 , и количество Ti растет в нижележащих горизонтах*. Форма, в какой он передвигается, не известна. Возможно, что это Ti^{4+} , связанный либо с веществом гумуса (что только догадка), сделавшим его более подвижным, либо подвижный при очень низких или очень высоких pH и высокой ионной силе растворов, создавшихся локально в почвах. Мало вероятно восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} , как допускал Б. Б. Полюнов. Этот процесс, как известно, возможен лишь в очень сильно восстановительных условиях**. Ti^{3+} менее подвижен и легко переходит в Ti^{4+} , который образует еще комплексы (титанаты), и поэтому эта форма подвижного соединения (растворимая) также возможна. Но никто этого в почвах непосредственно еще не обнаружил.

Интересно отметить, что титана в различных почвах в коллоидных фракциях содержится больше, чем в других, более грубых фракциях. Исключение, по-видимому, составляют сероземы и некоторые латеритные почвы, однако причина этого исключения не ясна (табл. 69).

В коллоидной фракции почв, как показал Седлецкий, не удается обнаружить обычных минералов титана, легко обнаруживаемых в грубых фракциях брукита, анатаза и др.

Таким образом, вновь возникает вопрос о возможности нахождения в коллоидах почв гидрата TiO_2 , так называемых лейкоксена и ксантитана или других новообразованных минералов Ti . Более детальное изучение коллоидов в смысле выяснения характера нахождения в них Ti могло бы внести ясность в вопрос о подвижности Ti , но этих наблюдений еще нет.

На то, что Ti в общем все же мало подвижен, указывает латеритный процесс.

* В частности и при засолении; В. А. Ковда указывает на обогащение при этом титаном столбчатого горизонта.

** $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} = 0,1$ в; Fe^{2+} в кислых растворах восстанавливает Ti^{4+} .

В тропиках и субтропиках, где идет интенсивное выветривание, при этом процессе из верхних горизонтов выносятся огромные количества свободного $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); содержание же TiO_2 к верхним горизонтам этого профиля явно нарастает. Это значит, что TiO_2 остается на месте. Загадочно высокое содержание TiO_2 в бокситах, если их рассматривать как аллохтонную осадочную породу.

Таблица 69
Содержание титана в разных фракциях почв
(в %)

Почвы	Общее содер- жание	В коллоидах				Автор
		всего	в том числе во фракциях (мм)			
			0,2–0,02	0,02– 0,002	0,002	
Темно-каштановые	0,05	0,18	—	—	—	Прасолов и Антипов-Каратаев, 1939
Серозем Голодной степи	0,32	—	0,25	0,34	0,33	Розанов и Рашевская, 1948
Глина (Финляндия)	0,46	—	—	—	0,69	Salminen, 1936
Разные почвы Казахстана и др.	0,27	—	—	—	0,59	Седлецкий, 1946
Латеритная почва (Зап. Индия)	0,96	—	—	—	0,60	Hardy, Rodrigues, 1939

Некоторые выводы

В зависимости от породы, на которой образуется почва, содержание титана заметно колеблется. Можно различать почвы с обычным содержанием титана. К ним относятся почти все почвы равнины, в которых содержание Ti колеблется от 0,12 до 0,79% (см. приведенные выше таблицы).

Среднее содержание титана в разных почвах выражается следующими цифрами (в %):

Торфяные болотные (тундра).....	0,52
Подзолистые	0,38
Серые лесные	0,44
Черноземы	0,45
Каштановые	0,41
Сероземы	0,21
Красноземы.....	0,71

Почвы тундры и красноземы Аджарии наиболее богаты титаном вследствие нахождения их на основных породах. Почвы средней полосы — подзол и серые лесные — содержат меньшие количества Ti . Несколько больше титана в черноземах и каштановых почвах. Наименьшее количество Ti находится в почвах сероземной зоны.

Песчаные почвы (пески), лёссовые, болотные, известковые — наиболее бедные титаном; тяжелые глинистые почвы всегда богаче титаном. Все эти почвы характе-

ризуют содержание Ti и во многих других почвах разных стран. Среднее содержание Ti в почвах равнины составляет 0,45%, а в обычных почвах (среднее из 3000 определений) составляет около 0,46% (табл. 70). Эта цифра равна среднему содержанию титана в земной коре (0,5%) или несколько ниже его, что, нам кажется, объясняется не столько выносом Ti из почв, сколько некоторым «разбавлением» почвообразующей породы привнесенным, бедным Ti материалом (кварцевые пески, известняки, торф и т. д.).

По горизонтам в подзолистых, серых лесных почвах, сероземах и других почвах содержание титана меньше в гумусовом горизонте и повышается к подпочве. Некоторые данные позволяют отметить увеличение Ti в горизонте В подзолистых почв. Черноземы по всему вертикальному разрезу содержат практически одинаковое количество Ti. Красноземы содержат в верхних горизонтах заметно больше Ti (или меньше), чем в нижних горизонтах. Количество Ti в гумусовом горизонте не сколько «разбавляется».

Приводим содержание Ti и R_2O_3 в почвенном профиле Батумского ботанического сада по Б. Б. Полюнову (в %):

	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
Верхний почвенный горизонт	1,59	30,00	14,75
Почвенный горизонт 35–40 см	1,90	26,80	15,60
Кора выветривания 55–60 см	2,87	29,30	19,17
» 100–105 см	1,87	24,20	16,40
Коренная порода.....	1,52	18,33	9,25

Все, что мы говорили выше, относится к почвам с обычным содержанием Ti. Однако нам хорошо известны почвы с исключительно высоким содержанием Ti, как, например, почвы Гавайских островов, многие почвы тропической Западной Индии, Индокитая, Южной Америки и т. д. В результате исключительно быстрого разрушения и выветривания, например, базальтовых лав на Гавайских островах, в Кении или основных пород Египта в почвах накапливается очень много титана, как это видно из табл. 70, 71 и 72.

Латеритные почвы тропиков, как правило, характеризуются высоким содержанием Ti. Распределение Ti изучено не только по отношению почвенного покрова на латеритах, но и по отношению всего латеритного профиля.

Таблица 70
Содержание титана в почвах разных стран
(в %)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
СССР			
Перегноино-щебен. почвы Кольского п-ва (16)	0,17–0,42	0,30	Иванова и Колосов, 1936
Сероземы Голодной степи (1)	0,29–0,35	0,32	Розанов и Рашевская, 1948
Почвы степные (20)	0,026–0,46	0,21	Пономарев и Антипов-Каратаев, 1947
Разные почвы Русской равнины (46)	0,24–0,79	0,42	Виноградов, 1948
То же (верхи. гор.) (15)	0,24–0,79	0,44	Каминская, 1941

Таблица 70 (продолжение)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
Почвы ТатАССР (19)	0,0–0,50	0,33	Порфирьев, 1925
Черноземы Полтавской и Саратовской обл. (2)	0,19–0,38	0,24	Diinnington, 1891
Черноземы Воронежской обл. (3)	0,48–0,51	0,50	Ненадкевич, 1910
Сероземы Ср. Азии (16)	0,12–0,25	0,20	Синягин, 1946
Красноземы Батуми (1)	—	0,52	Остряков, 1901
Подзолистые почвы (22)	0,05–1,00	0,39	Ногина, 1948
Разные почвы Казахстана и др. (17)	0,06–0,54	0,27	Седлецкий, 1946
Черноземы (солонцы) (30)	0,03–0,045	0,04	Пономарев и Седлецкий, 1940
То же (48)	0,20–0,55	0,34	Афанасьева, 1947
Каштановые почвы (26)	0,03–0,05	0,04	Прасолов и Антипов-Каратаев, 1939
Почвы Крыма (19)	0,026–0,48	0,20	То же, 1932
Лесные почвы Кавказа (6)	0,55–0,70	0,56	Прасолов, 1947
Франция			
Разные почвы (1)	0,26	—	Pellet et Fribourg, 1905
» » (19)	0,19–0,71	0,40	Agafonoff, 1928
Великобритания			
Почвы Шотландии (5)	0,39–1,79	0,70	Mitchell, 1944
» » (12)	0,08–0,59	0,16	Muir, 1934
» » (161)	0,10–1,20	—	Swaine, 1955
Германия			
Разные почвы (26)	0,06–0,60	0,288	Geilmann, 1920
Югославия			
Разные почвы (121)	0,12–0,95	0,39	Tanasijević и др., 1953
Греция			
Разные почвы (26)	0,37–0,81	0,40	Liatsikas, 1935
Чехословакия			
Разные почвы (35)	0,12–0,60	0,45	Malac, 1931
» » (?)	0,0–0,77		Smolik, 1938
Финляндия			
Разные почвы (глины) (27)		0,41	Salminen, 1936
То же (9)	0,20–0,40	0,34	Aarnio, 1927
Испания			
Разные почвы (47)	0,15–0,78	0,50	Albaredo Herrera и др., 1949–1952
» » (77)	0,0–1,00	—	Dean Guelbenzu и др., 1944

Таблица 70 (продолжение)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
Красные почвы (26)	0,09–1,87	1,2	Alvira Alvira, 1944
» » (17)	0,23–1,34	0,50	A. Hoyos de Castro, 1949
Разные почвы (29)	0,01–0,44	0,25	Burriel Matii и др., 1952
» » (?)	0,01–1,35	0,21	Ugarte Laiseca, 1950
Ш в е ц и я			
Так наз. «Barunerde» (1 профиль)	0,32–0,36	0,33	Stremme, 1930–1931
Северные лесные почвы (33)	0,23–0,39	0,27	Tamm, 1925, 1931
Разные почвы (3)	0,320–0,35	0,33	Joffe, Pugh, 1934
Ш в е й ц а р и я			
На кристаллических породах (6)	0,25–0,35	0,31	Niggli, 1930–1931
С Ш А			
Разные почвы (24)	0,25–0,90	0,52	Robinson, 1914
» » (31)	0,12–3,2	0,49	Dunnington, 1891
Почвы разных штатов (1024)	0,03–1,62	0,46	По данным, собранным Marbut, 1935
То же (126)	0,20–1,0	0,40	Holmes и др., 1938, 1942
Разные почвы (54)	0,15–0,90	0,40	Middleton, Slater, Byers, 1932
Подзолистые почвы и др. (56)	0,16–1,26	0,50	Joffe, Pugh, 1934
Почвы разных штатов (42)	0,24–1,63	0,60	Robinson и др., 1950
К у б а			
Разные почвы (101)	0,08–1,0	0,49	Bennett, Allison, 1928
Б р а з и л и я			
Почвы Рио-де-Жанейро (4)	0,1–0,27	0,18	По Harrassowitz, 1.930
Почвы Сан-Пауло	0,51–2,41	1,65	Agafonoff, 1932
Г а в а й с к и е о с т р о в а			
Почвы на базальтовых лавах	(20,0)	3,0	Mc. George, 1912
То же	1,30–2,90	2,10	Kalley, Thompson, 1915
» » (107)	0,60–7,5	2,50	Hough, 1937–1941
Разные почвы	1,20–15,0	5,0	Sherman, 1952
Н о в а я З е л а н д и я			
Разные почвы (Нельсон и другие провинции) (17)	0,15–0,90	0,31	Askew, 1931
Разные почвы (9)	0,34–6,9	~3	Grange, 1934
Я п о н и я			
Разные почвы (110)	0,09–0,88	0,34	Kawamura, 1934
» » (15)	0,06–0,80	0,42	Hirai и др., 1937

Таблица 70 (окончание)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
А ф р и к а			
Разные красноземы и др. почвы (35)	0,05–3,20	0,89	v. der Merwe, Maufe, Keep и др. (см. Hall), 1924–1938
Разные почвы (6)	0,34–2,43	1,65	Marbut, 1935
Испанская Гвинея (42)	0,17–0,73	0,40	Alia Medina и др., 1952
Е г и п е т			
Почвы из-под сахарного тростника (3)	1,14–1,20	1,15	Pellet, Fribourg, 1905
К и т а й			
Разные почвы	0,0–2,0	0,3	Lee, 1943
» »	0,26–3,60	0,7	Thorpe, 1936
М а н ь ч ж у р и я			
Разные почвы (16)	0,045–0,37	0,18	Itikawa, 1934
И н д и я			
Латеритные почвы на элювии андезитов Зап. Индии (1)	0,66–1,50	0,96	Hardy, Rodrigues, 1939
М е к с и к а			
Разные почвы (31)	0,20–0,93	0,30	Miller, Brown, 1938

Верхние горизонты этих латеритных почв нередко бывают богаче нижележащих, и титан, как правило, находится в них в виде TiO_2 .

Исключительное обогащение титаном наблюдается в бокситах. Происхождение бокситов объясняли химическим осаждением Al из природных растворов. Отсюда возникали представления, что и титан переносился растворами и отлагался вместе с Al. Но оказывается, что бокситы обогащаются не только титаном, но и Be, Ga, Th, Zr, Hf, Nb, Ta, Fe^{3+} , т. е. группой элементов, которые вместе с Al и Ti имеют одно общее свойство — образовывать осадки в результате гидролиза. По своим ионным потенциалам, как показано на рис. 5, они образуют характерную для бокситов группу элементов.

Таблица 71

Латеритный профиль; содержание SiO_2 , TiO_2 и R_2O_3
(по Гаррасовицу; гнейсы Коломбо, на Цейлоне; в% к почве)

Глубина, м	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	33,87	1,23	26,57	19,69
2	46,91	0,83	25,75	7,10
3	48,73	0,88	16,07	18,88
5	51,24	0,91	28,84	1,04
7	63,89	0,67	18,87	2,33
10	64,42	0,88	17,25	4,21

Таблица 72
Почвы с высоким содержанием Ti
(в %)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
Индокитай (6)	2,17–2,46	2,20	Agafonoff, 1930
Южн. Африка (12)	0,8–2,35	1,50	van der Merwe, 1950
Французская Гвинея (14)	1,8–5,42	2,97	Chautard и др., 1908
Канарские о-ва (24)	1,38–6,80	4,00	Hoyos d. Castro, 1945
Бразилия (4)	0,51–2,40	1,80	Agafonoff, 1932
Гавайские о-ва (11)	2,10–9,34	4,12	Muir и др., 1936
То же (32)	1,10–7,52	3,50	Hough, Byers, 1937
» » (52)	1,0–11,75	3,00	Hough, др., 1941
» » (6)	11,6–15,0	10,0	Fujimoto и др., 1949
» » (89)	1,16–15,0	7,0	Sherman и др., 1949, 1950, 1952
Зап. Самоа (16)	4,40–8,20	6,30	Seelye и др., 1938
О-в Кук (6)	3,54–6,15	4,40	Fieldes и др., 1952
То же (15)	2,57–7,25	4,00	Grange и др., 1953
Австралия (7)	4,00–11,32	6,30	Carroll и др., 1951
Новая Зеландия (9)	0,34–6,92		Grange, 1934

С другой стороны, растворимость гидратов Al , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и Si (главных окислов горных пород) очень различна и указывает на самостоятельные пути их поведения в рыхлых породах биосферы* (рис. 6).

Все это вместе позволяет признать, что невозможно представить себе природный процесс селективного водного извлечения из разрушающихся горных пород Al совместно с Ti , одновременного отделения их при этом от гидроокисей железа и SiO_2 и последующего химического осаждения Al совместно с Ti . Этот процесс невозможен.

Обогащение бокситов (и других аналогичных пород и почв) титаном происходит вследствие медленного извлечения из разрушающихся горных пород обычными природными растворами ($pH \approx 7$) гидратов SiO_2 (а также Fe , восстановленного органическим веществом), т.е. процесса десиликации породы. Вследствие этого и происходит обогащение остаточной породы не только Al , но и примерно в той же степени титаном.

Наконец, надо отметить, что нами была проверена роль гумуса по отношению к титану и его соединениям, находящимся в почвах. Мы уже указывали, что в большинстве почв содержание Ti идет параллельно содержанию полуторных окислов или Fe .

В заключение можно сказать, что главным и, пожалуй, единственным фактором, определяющим нахождение Ti в почвах, является порода, на которой создается почва. Только глубокие почвообразовательные процессы, подобные латеритному процессу в тропиках и значительно меньше в других почвах — сероземы, — придают некоторое своеобразие распределению Ti в этих почвах и его миграции. Форма, в какой Ti передвигается по профилю почв (очевидно, вместе с железом), неизвестна.

* О содержании Ti в продуктах выветривания (тропических и субтропических областей) см. Гаррасовиц, Кларк, Агафонов и др.

ЦИРКОНИЙ (ГАФНИЙ)

В гранитах содержится в среднем около 0,02% Zr, в щелочных же гранитах и нефелиновых сиенитах содержание его увеличивается в десятки раз. В основных породах (базальтах) циркония около 0,015%. В глинах, а особенно в песках содержание $ZrSiO_4$ и ZrO_2 , подобно содержанию ThO_2 , SiO_2 и отчасти TiO_2 , повышается; в глинах обычно до 0,1 и в некоторых песках до 0,5% и выше, образуя, наконец, россыпи $ZrSiO_4$ (циркона). Накопление циркония в виде минерала циркона и др. цирконо-силикатов в песках и тому подобных отмученных осадочных породах происходит вследствие того, что он трудно выветривается и поэтому накапливается в подобных осадках. То же наблюдается при образовании terra rossa из известняков и т. п. Очевидно, следует ожидать некоторого обогащения цирконием верхних горизонтов подзолистых, латеритных и подобных почв, подвергающихся сильному промыванию.

В табл. 73 приводим содержание циркония в некоторых почвах Русской равнины.

Содержание циркония в почвах равнины колеблется в узких пределах. Исключение представляют красноземные почвы Батуми, где содержание Zr наименьшее. Эти почвы развиты на основных породах, которые содержат Zr меньше $1 \cdot 10^{-2}\%$. Максимально содержание Zr в почвах Хибин, где имеются нефелиновые сиениты. По профилю почв распределение Zr мало изменяется, например, в почвенном разрезе серых лесных почв и светло- каштановых почв Северного Кавказа (№ 2, 15). Некоторое обогащение можно отметить для горизонта А.

Несколько слов о цирконии в почвах мира.

Систематических количественных наблюдений над Zr в почвах очень немного. Наибольшее число определений было сделано Роджерсом, Аллисоном (Allison) и их сотрудниками для многих почв США. Эти ориентировочные спектральные определения Zr обнаруживают его обычно в количестве от 0,008 до 0,3%. С некоторой долей вероятности среднее его содержание можно определить около 0,05%. Митчелл полуколичественно (спектрально) находил в почвах Шотландии около $1 \cdot 10^{-1}\%$; Клаффи нашел в почве, образованной на известняке (где ранее цирконий не обнаруживался), $4 \cdot 10^{-2}\%$ Zr. В табл. 74 приводим некоторые количественные определения Zr в почвах из разных стран.

На основании около 500 определений (частично полуколичественных) среднее содержание Zr в почвах составляет около $4 \cdot 10^{-2}\%$, т. е. в почвах примерно в 1,5–2 раза больше содержится Zr, чем в среднем в породах Земли. В продуктах гидролиза глинистых минералов можно ожидать, следовательно, некоторого повышения содержания Zr, однако не столь высокого. Может быть, эти высокие данные следует отнести частично за счет недостаточно точного определения Zr в почвах.

Таблица 73
Содержание циркония в почвах Русской равнины
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Содержание
43	Торфяно-глеевая, Хибинь	AA ₁	0–25	0,10
		B	25–50	0,08
38	Подзолистая на валунном суглинке, Ленинград	A ₁	—	0,01

Таблица 73 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Содержание
		A ₂	—	0,02
2	Выщелоченные серые лесные, Ясная Поляна	A	0–25	0,04
		B	40–45	0,06
		C	>105	0,05
		D	гл.—105	0,04
15	Светло-каштановая, Сев. Кавказ	A	0–35	0,03
		B	60–65	0,04
		C	110–115	0,02
		D	>115	0,03
5	Суглинистый чернозем, Воронежская обл.	A	0–5	0,02
		B	45–50	0,02
34	Краснозем Батумского ботанического сада	B	40–50	0,006
32	То же	C	90–100	0,006

Таблица 74

Содержание циркония в почвах разных стран

(в %)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
Почвы Русской равнины (16)	$6 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	
Разные почвы Шотландии (161)	$7 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-2}$	Swaine, 1955
Разные почвы США (26)	$2 \cdot 10^{-3}$ – $6 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	Robinson, 1914
Почвы Таити и Доминиканской респ. (2)	—	$3 \cdot 10^{-2}$	Goldich и др., 1948
То же (3)	$2,7 \cdot 10^{-2}$ – $3,7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	Thomas, 1923
Почвы Ланкашира (21)	$1,1 \cdot 10^{-2}$ – $5,1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	Butler, 1954

Непосредственно Hf в почвах не определялся. Очевидно, отношение Zr : Hf~50 для горных пород сохраняется и для почв.

12. ВАНАДИЙ, ХРОМ, МАРГАНЕЦ, КОБАЛЬТ И НИКЕЛЬ В ПОЧВАХ

ВАНАДИЙ И ХРОМ

Хром концентрируется главным образом в ультраосновных породах — дунитах, перидотитах и в продуктах их метаморфизации, в частности в серпентинитах. В других магматических породах хром рассеян в метасиликатах. Он находится в этих породах в виде Cr^{III} . При разрушении и выветривании пород Cr^{III} мало подвижен, напоминая поведение Fe^{3+} . В условиях жаркого климата, в высокоокислительных условиях он может переходить в Cr^{VI} ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} = -1.33$ в). Это, действительно, наблюдалось в почвенных растворах на серпентинитах, в пустынях (где найдены минералы Cr^{VI}). В этом случае Cr^{VI} образует легко подвижные растворимые соли — хроматы, — но это чрезвычайно редкое явление.

Ванадий — преимущественно элемент основных магм; часто концентрируется в титаномагнетитах, в других породах рассеян. Находится также в виде V^{III} и в этой форме мало подвижен в природных растворах. При условиях, когда восстановительно-окислительный потенциал среды, особенно щелочных растворов, достигает более высокого значения, V^{III} легко переходит в V^{IV} ($\text{V}^{3+} \rightarrow \text{VO}^{2+} = -0.36$ в) и труднее в V^{V} ($\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{V}(\text{OH})_4^- = -1.0$ в), легко подвижный анион. V^{V} образует вторичные концентраты в виде ванадатов меди, кальция и др.

Геохимическая история ванадия в биосфере тесно связана с органическими веществами, в которых он нередко накапливается, — в нефтях, битумах, меньше в торфах и т. п.

В глинах Cr и V, как правило, находятся в тех же количествах, что и в магматических породах. В других осадочных породах постоянно обнаруживается Cr, но характер распределения его здесь не изучен. Содержание ванадия и хрома в породах (в %) следующее:

	Cr	V
Ультраосновные породы (перидотиты)....	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Основные породы (базальты).....	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
глины }	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
сланцы }		
Граниты	около $2,5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Среднее в земной коре	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Качественные указания на нахождение в почвах хрома и ванадия были известны давно. Однако систематические исследования начались лишь в последние годы. Наибольшее внимание, естественно, было привлечено к нахождению хрома в почвах, образовавшихся на породах, богатых хромом, ультраосновных магниевых породах и, в частности, на серпентинитах. Последние очень широко распространены; огромные массивы их известны в Балтиморе, Корнуэлсе, Богемии, Албании, Андалузии, Тасмании, Родезии, на Кубе, Цейлоне, у нас на Урале, например, Ильчарский рудник (Лодочников) и т. д., иными словами, во всех странах. Где бы они ни встречались, — это обычно голые камни с грубой почвой и редкой растительностью. Замечено, что растительность на почвах серпентинитов подвергается изменению, и образуются вариететы — серпентинитовая флора. Это явление пытались объяснить несбаланси-

рованностью на этих почвах отношения $\text{Ca} : \text{Mg}$ — в них содержатся значительные количества магния и следы кальция. Но Робинсон, Эджингтон (Edgington) и Байерс высказали мысль, что влияние этих почв на растительность, возможно, связано со значительным содержанием в них хрома (и никеля). Вламис (Vlamis) и Пенни (Penni) показали, что встречающиеся на серпентинитах так называемые «rosette» у растений не вызываются кобальтом, никелем и хромом. Этот вопрос еще не получил достаточно полного научного разрешения, но нужно думать, что содержание хрома (и никеля) в почвах на серпентинитах, в сотни раз большее, чем в обычных почвах, не может быть безразличным для организмов. Хорошо известно, что растительность на этих, богатых хромом (и никелем) почвах, содержит повышенное количество хрома (и никеля). Однако не следует забывать, что серпентиниты относительно богаты В.

Ванадий очень однообразно распределен в осадочных породах; в почвах его содержание носит тот же характер. Почв, богатых ванадием, не было отмечено. Вместе с тем, по-видимому, существуют растения, накапливающие ванадий*. Указания на содержание хрома и ванадия в почвах имеются в работах Робинсона, Слейтера, Роджерса, Митчелла, Бертрана, Германа (Hermann), Хираи (Hirai), Такаги (Takagi) и Имори (S. Imori) и др., а также качественно у Томаса (Thomas), Дингуэлла (Dingwall), Трунингера (Truninger) (в почвах Базеля до 0,45% V), Порлецца и Донати (в почвах Капри). Имеются очень ранние указания Шмидта (1871) о богатстве ванадием почв Барабы, что, однако, не проверено. Качественно — в почвах Чехословакии (Pelisěk).

П о ч в ы т у н д р ы . Здесь отмечается преобладание ванадия над хромом, что, вероятно, связано с более высоким содержанием ванадия в нефелиновых сиенитах**. Вместе с тем, ванадия в почвах тундры больше, чем в почвах других зон. В верхних горизонтах почв содержание ванадия и хрома больше, чем в нижележащих (табл. 75).

П о д з о л и с т ы е п о ч в ы . Почва на ленточных глинах с более высоким содержанием железа, чем та же почва на валунах, содержит соответственно во всех горизонтах в общем больше хрома, чем ванадия. Содержание ванадия во всех горизонтах более или менее равномерное. Содержание хрома и отчасти ванадия больше в горизонте В (табл. 76).

С е р ы е л е с н ы е п о ч в ы . Подобно подзолистым почвам, содержание хрома, а также ванадия увеличивается в горизонте В (табл. 77).

Ч е р н о з е м ы . Содержание хрома и ванадия в общем выше, чем в других зональных почвах. Верхние горизонты наиболее богаты хромом и ванадием; хром несколько преобладает над ванадием (табл. 78).

К а ш т а н о в ы е п о ч в ы и с е р о з е м ы . Отмечается преобладание хрома (табл. 79).

К р а с н о з е м ы . Несмотря на высокое содержание железа, содержание хрома невысокое. Содержание же ванадия наиболее высокое из всех исследованных нами почв, что связано с характером подпочв (основные магматические породы) (табл. 80).

* Например, гриб *Amanita muscaria* всегда содержит много ванадия.

** При малом абсолютном содержании Cr в нефелиносиенитах (0,0001%).

Таблица 75
Содержание хрома и ванадия в почвах тундры
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Cr	V	Fe
44	Подзолистая гумусо — иллювиальная	A ₀ -A ₁	0–3	—	—	0,59
		A ₂	3–6	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	3,67
		B	6–25	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	2,71
		C	25	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	3,53
43	Торфяно-глеевые	A ₀	0–15	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	3,62
		A ₁	15–25	—	—	—
		B	25–50	$5 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	2,17
42	Почвы горной тундры	A ₀ -A ₁	0–25	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,51
		B	25–45	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	2,51
		C	45–65	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	4,37

Таблица 76
Содержание хрома и ванадия в подзолистых почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Cr	V	Fe
37	Подзолистая на ленточных глинах	A ₁	—	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	2,12
		A ₂	—	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	2,30
		B	—	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	4,59
38	Подзолистая на валунах	A ₁	—	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	1,33
		A ₂	—	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	3,90
		B	—	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	3,90
35	Средняя подзолистая (легкая, суглинистая)	A ₁	0–10	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	1,20
		B ₁	35–45	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	1,39
		B ₂	55–65	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	1,59
		C	95–105	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	1,97

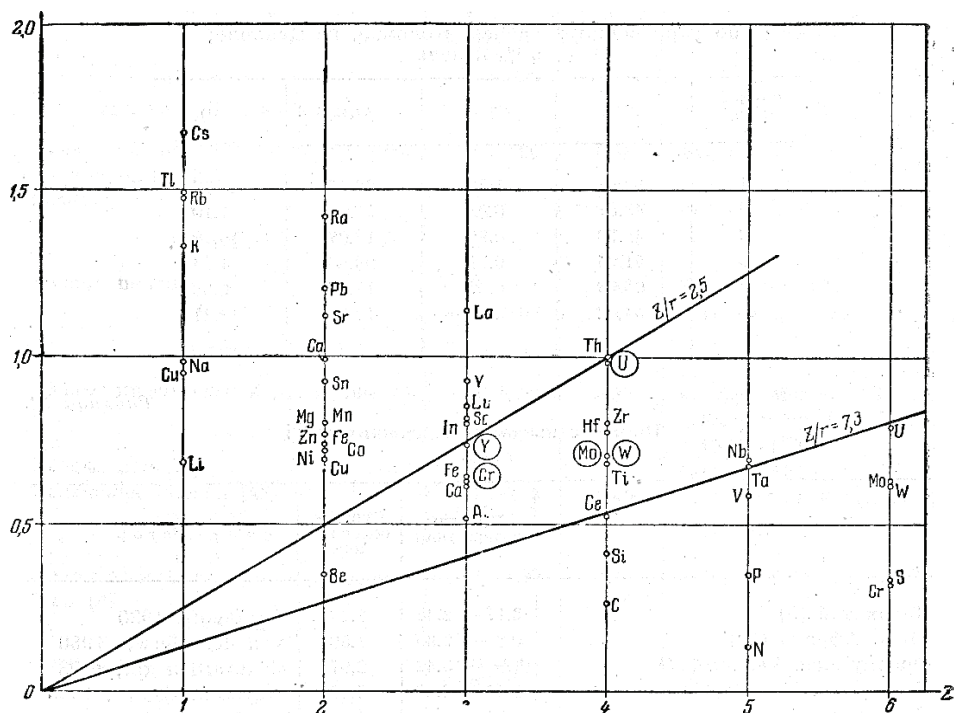


Рис. 5. Ионные потенциалы элементов, обычно сопровождающих алюминий в зоне гипергенеза.

О обозначены элементы, которые образуют высшие валентности и в виде растворимых солей выносятся природными растворами.

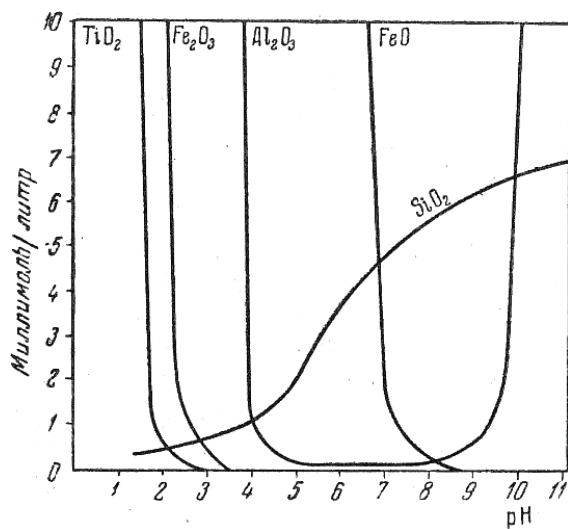


Рис. 6. Схема растворимости гидроокисей титана, железа, алюминия и кремния при разных pH.

Таблица 77
Содержание хрома и ванадия в серых лесных почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Cr	V	Fe
61	Серая лесная	A ₀	0–2	—	—	—
		A ₁ —A ₂	2–22	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—
		A ₂ —B ₁	22–48	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—
		B ₂ —B ₃	48–95	$1 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—
		C	95–201	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—
2	То же	A	0–5 (17)	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	1,59
		A ₁	20–25	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,03
		B ₁	40–45 (32)	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	2,81
		B ₂	75–80 (35)	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	3,53
		C	100–105	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	3,40
23	Бурые лесные почвы	A	0–5 (32)	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	2,34
		B	32–40 (32)	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,99

Таблица 78
Содержание хрома и ванадия в черноземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Cr	V	Fe
3	Обыкновенный глинистый чернозем	A ₁	0–5	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	3,11
		A ₂	24–32 (28)	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	3,01
		B	80–88 (56)	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	2,89
		C	128–144	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	3,04
5	Суглинистый чернозем	A	0–5 (40)	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	2,80
		B	45–50	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	3,15
		C	100	—	—	—
9	Приазовский чернозем	A ₁	0–5 (40)	$3,02 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	3,75

Таблица 78 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Cr	V	Fe
		A ₂	40–45 (42)	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	3,17
		B	90–95 (41)	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2,90
		C	130–140	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	3,40

Таблица 79
Содержание хрома и ванадия в каштановых и сероземных почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Cr	V	Fe
15	Светло-каштановые	A ₁	0–5	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	2,60
		A ₂	30–35 (23)	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	3,65
		B	60–65 (63)	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	2,65
		C	110–115 (107)	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	3,12
19	Серозем пустынный	A	0–5 (63)	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	1,53
		B	65–70 (62)	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,94
		C	160–170 (70)	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	2,40

Таблица 80
Содержание хрома и ванадия в красноземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см.	Cr	V	Fe
32	Краснозем Батумского ботанического сада	A	0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	6,84
		B	40–45	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	7,07
		C	90–100	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	9,32
34	Краснозем рододендрового леса	A	0	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	8,88
		B	40–50	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	10,39

Таблица 81
Содержание хрома и ванадия в почвах разных стран,
(в %)

Почвы	Пределы содержания Cr	Среднее содержание	Пределы содержания V	Среднее содержание	Автор
СССР					
Разные почвы Русской равнины (52)	$5 \cdot 10^{-4}$ – $7,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$ – $2,6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Виноградов и Бергман, 1946
США					
Разные почвы (26)	$1,5 \cdot 10^{-3}$ – $1,7 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Robinson, 1914
» » (50)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $3,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – $2,7 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	Slater, Holmes, Byers, 1937
Флорида (60)	$1 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$	$(8 \cdot 10^{-3})$	$8 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$	$(2 \cdot 10^{-3})$	Rogers, Gall, Gaddum, Barnett, 1939
Великобритания					
Разные почвы (21)	$2,4 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	Butler, 1954
Шотландия (6)	$5 \cdot 10^{-4}$ – $7,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Mitchell, 1940–1948
» » (161)	$1,5 \cdot 10^{-3}$ – $8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	Swaine, 1955
Франция					
Разные почвы (20)	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$ – $6,8 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Bertrang, 1942
» » (18)	$1,8 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	—	—	Tinelli, 1948
Испания					
Разные почвы (77)	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	—	Dean Guelbenzu и др., 1944
Германия					
Разные почвы (23)	$7,3 \cdot 10^{-3}$ – $1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	—	—	Hermann, Lederle, 1942
Япония					
Разные почвы (61)	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Hirai, Takagi, 1937
» » (20)	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$ – $3,4 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	Shiha, 1952
» »	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$ – $5,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Trelles, Amato, 1950

Некоторые выводы

В общем во всех почвах Русской равнины, за исключением почв тундры и краснозема, хром несколько преобладает над ванадием. В среднем в почвах около $1,9 \cdot 10^{-20}\%$ Cr и $1 \cdot 10^{-20}\%$ V, т.е. их количество приближается к среднему содержанию этих элементов в породах земной коры. Содержание хрома (и отчасти ванадия) в почвенных горизонтах почти без исключения параллельно содержанию железа. Повышение содержания железа в горизонте В подзолистых и серых лесных почв сопровождается повышением содержания хрома. Ванадий распределен в почвенных горизонтах более или менее одинаково. В горизонте А отмечается повышение содержания обоих металлов. Возможно, что в почвах с подзолистым процессом происходит некоторое обогащение V и Cr горизонта В.

В тех же количествах, как видно из табл. 81, хром и ванадий находятся и в почвах других стран.

Хотя иногда ванадий преобладает над хромом, как это наблюдается в почвах США по данным Робинсона, но в общей во всех почвах мира, на основе около 300 определений, содержится хрома в среднем около $1,8 \cdot 10^{-20}\%$, а ванадия — около $9 \cdot 10^{-30}\%$. Это относится, так сказать, к нормальным зональным почвам. Почвы на богатых хромом породах, в первую очередь на серпентинитах, или в районах месторождений хромсодержащих минералов содержат значительно больше хрома, как это видно, например, из следующих данных (в % на сухую почву):

Почвы на серпентинитах:

Урала	до 1,0	А.П. Виноградов, 1948
Актюбинской области.....	~ 0,1	Ю.И. Беляев, Л. И. Павленко, 1954
Восточной Индии.....	1,0	Harden, 1891
Южн. Африки.....	от $1,5 \cdot 10^{-1}$ до $2,5 \cdot 10^{-1}$	van d. Walt, van d. Merwe, 1938
Пенсильвании, США	от $1,7 \cdot 10^{-2}$ до $5,23 \cdot 10^{-2}$	Robinson, Edgington, Byers, 1935
Порто Рико	до 3,5	То же
Новой Каледонии	до 3,35	Birrell, Wright, 1945
Почвы Западного Самоа	от 0,048 до 1,08	Birrell, Seelge, Grange, 1939
Почвы на серпентинитах	от 0,06	Pelisék, 1939
Чехословакии.....	до 0,21	

Известны многочисленные указания на влияние этих почв на растительность как в отношении заболевания растений, так и изменчивости растительности. Но причины этих влияний недостаточно хорошо изучены и заключения носят иногда противоречивый характер.

Ни характер соединений хрома и ванадия (особенно в гумусовом горизонте) в почвах, ни их подвижность совсем не изучены, и это изучение — задача ближайшего времени. В почвах наблюдались водорастворимые соединения хрома Cr^{VI} , особенно в почвах на серпентинитах.

МАРГАНЕЦ

Марганец находится в массивных горных породах в виде Mn^{2+} , часто в парагенезе с Fe^{2+} .

При разрушении массивных горных пород и выветривании в биосфере под влиянием кислорода воздуха (при участии организмов) Mn^{2+} в различных своих соединениях — вадах, псиломеланах и т. п. — переходит в Mn^{3+} , Mn^{IV+} (Mn^{V+})*. Форма MnO_4^- в природе не найдена. Геохимия марганца в биосфере прекрасно изложена В. И. Вернадским в его книге «Очерки геохимии». Многие природные соединения марганца (вады с гидратом Fe и др.) имеют коллоидный характер.

Марганец накапливается в осадочных породах, где дает месторождения. Примером могут служить многочисленные марганцевые оруденения олигоценового возраста на юге Европейской части СССР или осадочные марганцевые руды У рала. Подвижность в биосфере всецело связана с окислительным потенциалом среды. В крайних случаях (области с восстановительной средой, кислые болота, торфяники) Mn находится в виде Mn^{2+} , легко передвигающегося с водными растворами. Mn^{3+} — соединения, менее подвижные; в областях с высоким окислительным потенциалом (в песчаных, каменистых пустынях) при отсутствии органического вещества, под сильным фотохимическим действием солнечного света и других катализаторов Mn^{2+} переходит в Mn^{IV} (обычный водный или безводный пиролюзит), который совершенно нерастворим в воде или углекислых (и других кислых) природных растворах; он образует «загар» на камнях пустынь, конкреции и тому подобные скопления.

В миграции марганца значительную роль играют организмы. Растения с длинными корнями извлекают Mn из подпочвы и накапливают его с опадом листьев в верхних горизонтах почв. Многие организмы, особенно водные, накапливают очень большие количества Mn (например *Trapa natans*); зола растений, как правило, содержит больше Mn, чем почвы. Окисление Mn^{2+} и восстановление более высоковалентных соединений Mn, как мы увидим далее, также связаны с жизнедеятельностью организмов. Организмы не могут существовать без Mn. Избыток или недостаток Mn в среде вызывает болезни растений — серая пятнистость овса, хлороз (manganous yellow) и аналогичные заболевания. Mn играет в жизни организмов важную физиологическую роль. Она достаточно известна, и этих вопросов мы здесь не будем касаться.

Марганец в почвах был обнаружен еще Шееле, который открыл его как новый химический элемент. Его содержание в различных почвах изучено наиболее полно по сравнению с другими рассеянными в почвах химическими элементами. Изучено не только его распределение, но и формы, в которых он встречается в почвах. Это особенно интенсивно изучалось за последние 20–25 лет в связи с давно известным наблюдением о нахождении усвояемых форм Mn в кислых почвах и неусвояемой формы Mn в нейтральных, щелочных, известковых и тому подобных почвах. Нахождение и поведение Mn в почвах СССР изучали многие русские почвоведы — Коссович, Набоких, Радолевич, Хализев, Ярилова, Власюк. О Mn в почвах других стран существует обширная литература. Мы попытались свести эти данные в таблицах и основных выводах, касающихся геохимической истории Mn в почвах. В почвах Русской равнины Mn находится, по нашим определениям, в следующих количествах (табл. 82–86).

П о ч в ы т у н д р ы характеризуются содержанием марганца, равным среднему содержанию его в земной коре, в ее осадочной толще, т. е. около 0,1–0,2%. Горизонт A_1 этих почв содержит значительное количество неразложившегося органического вещества. Горизонты A_0 и A_1 содержат и наибольшие количества марганца, что связа-

* Найдена форма Mn^{V+} , которая, однако, в природных условиях не обнаружена.

но с извлечением его корнями растительности из более глубоких горизонтов и отложением в верхних горизонтах вместе с опадом листьев. Подпочва содержит больше Mn, чем средние горизонты почв Хибин (увеличение от горизонта В к горизонту С).

Таблица 82
Содержание марганца в почвах Хибинской тундры
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание
42	Почвы горной тундры	A ₀ -A ₁	0,099
		B	0,09
		C	0,14
44	Гумусо-иллювиальные почвы	A ₂	0,18
		B	0,06
		C	0,12
43	Торфяно-глебовая	A ₀	0,1
		B	0,06

Таблица 83
Содержание марганца в подзолистых почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание
35	Среднеподзолистая, Московская обл.	A ₁	0,09
		B ₁	0,026
		B ₂	0,025
		C	0,023
37	Подзолистая, Ленинградская обл.	A ₁	0,06
		A ₂	0,04
		B	0,04
38	Подзолистая, Ленинградская обл.	A ₁	0,06
		A ₂	0,057
		B	0,04

Подзолистые почвы. Верхний горизонт A₁ содержит заметно больше марганца, чем другие. В горизонте В намечается значительное увеличение содержания марганца сравнительно с нижележащими горизонтами. Если мы сравним наши данные с некоторыми другими данными для русских почв (табл. 83), то этот эффект накопления в горизонтах A₁ и B₁ — B₂ (иллювиальном) более отчетлив, например, для почв Брянской обл. или почвы Долгопрудной станции.

Исключительное скопление марганца, как увидим ниже, в виде железомарганцевых и марганцевых конкреций имеет место в ортштейновом горизонте этих почв с подзолообразовательным процессом. Конкреции содержат иногда до 10% Mn.

Серые лесные почвы. В них наблюдается тот же процесс — резкое обогащение горизонта A_1 по сравнению с другими. Вообще уже сейчас можно отметить особенно сильное обогащение марганцем гумусового горизонта именно у лесных почв.

Mn привносится здесь с опадом листьев. Хвоя богаче марганцем, чем листья деревьев. Можно напомнить в этом случае исключительное влияние выноса из подпочвы корнями древесных пород, наблюденное Бишоп (Bishop) для свежих листьев *Eucaliptes*. Гумусовые почвы, слой которых состоит из перегной листьев *Eucaliptes*, содержали до 3–7% Mn (в первых трех дюймах почвы) (табл. 84).

Таблица 84
Содержание марганца в серых лесных почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание
61	Серые лесные, Татарская АССР	A_0	0,20
		$A_1—A_2$	0,21
		$A_2—B_1$	0,03
		$B_2—B_3$	0,04
		C	0,05
2	Выщелоченная серая лесная	A_0	0,19
		A_1	0,07
		B_1	0,07
		B_2	0,05
		C	0,06,
23	Темная лесная	A	0,06
		B	0,13

В качестве примера распределения марганца в его круговороте можем привести следующие данные, изученные нами для почв из-под Казани (разрез № 61) в 1943 г. Лес состоял преимущественно из дуба, березы, клена, липы. Травяной покров — главным образом мотыльковые и злаки. Сравнительное содержание марганца в различных горизонтах лесных почв и в опаде характеризуется следующими данными (в % на сухое вещество):

Травяной покров	0,4
Листья зеленые	0,08
Листья желтые	0,12
Лесная подстилка горизонта A_0	0,20
Почва горизонтов $A_1—A_2$	0,21
» » $A_2—B_1$	0,03
» » $B_1—B_2$	0,036
» » C	0,049

Каштановые почвы и черноземы. Более или менее однообразное распределение марганца по всем горизонтам; нет заметного обогащения им горизонта А. На это обращали внимание Хализев, Захаров и др. (табл. 85).

Сероземы пустынь напоминают предыдущие почвы, без заметного обогащения горизонта А. Однако в солонцеватых сероземах наблюдали повышение содержания Мп в горизонте А₁.

Красноземы. Содержание марганца ничем не характерно. Почва рододендрового леса более богата марганцем соответственно высокому содержанию органического вещества. Красноземы разных мест Кавказа содержат варьирующие количества Мп. Близкие им латеритные почвы других стран редко содержат значительные количества Мп в зависимости от материала подпочв. Вместе с тем, образующийся MnO₂ более стойкий, менее растворимый при выветривании, чем окислы Fe и Al, накапливается вместе с ними (табл. 86).

Таблица 85
Содержание марганца в каштановых почвах и черноземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание
5	Светлая каштановая почва	A ₁	0,1
		A ₂	0,07
		B	0,06
		C	0,06
3	Глинистые обыкновенные черноземы	A ₁	0,09
		A ₂	0,07
		B	0,02
5	Суглинистый чернозем	A	0,08
		B	0,085
9	Приазовский чернозем	A ₁	0,08
		A ₂	0,05
		B	0,06
		C	0,04
19	Серозем пустыни	A	0,04
		B	0,04
		C	0,06

Обогащение латеритных почв марганцем связано, таким образом, с тем же почвенным процессом вымывания растворимых соединений из профиля почв при повышенной температуре и накоплением нерастворимых соединений (MnO₂).

Известковые почвы. Известняки и доломиты, благодаря тому что Mn²⁺ изоморфно входит в их решетку, нередко содержат значительные количества Мп. В почвах, развитых на известняках и доломитах, в результате разрушения карбонатных пород

вместе с полуторными окислами (terra rossa) накапливается и Mn. Поэтому верхний горизонт этих почв (как правило богатый марганцем) в щелочных условиях фиксирует Mn, который здесь легко окисляется и становится неподвижным и недоступным для растений.

В табл. 87 сведены известные нам данные по содержанию Mn в почвах СССР.

Таблица 86
Содержание марганца в красноземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание
32	Краснозем Батумского ботанического сада	A	0,05
		B	0,03
		C	0,05
34	Краснозем рододендронового леса	A	0,08
		B	0,18

Таблица 87
Содержание марганца в почвах СССР
(в %)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
Перегноино-щебнистые почвы Кольского п-ова (6)	0,12–0,69	0,42	Иванова и Колосов, 1937
Сероземы СССР (16)	0,08–0,29	0,01	Синягин, 1948
Разные почвы Латв. ССР	0,002–0,23	—	Круминш, 1931
Разные почвы Русской равнины (6)	0,02–0,15	(0,08)	Хализев, 1934
То же (5) (Казань)	0,02–0,16	0,06	Тюрин, 1925
Разные почвы б. Тамбовской губ. (28)	0,03–0,31	0,17	Тумин, 1916*
То же (21)	0,01–0,22	0,05	Полынов, 1927
Подзолистые северные почвы (3 профиля)	Следы 0,71	0,38	Полынов, 1927 Роде, 1937
Почвы Валдайской возв.	0,08–0,11	—	Грабовская, 1934
Почвы Москвы	0,33–1,1	0,8	Ремезов, 1925
Тамбовский чернозем (1 профиль)	0,27–0,49	0,36	Прасолов, 1939
Почвы черн. Юга	0,014–0,56	—	Набоких, 1913*
Почвы Москвы	0,016–0,064	0,048	Ремезов и Голубев, 1930
Почвы Петродворца (4)	0,023–0,075	0,046	Огнев, 1927
Каштановые почвы СССР (2)	0,24–0,28	0,26	Прасолов и Антипов-Каратаев, 1939
Почвы Крыма (22)	0,12–0,72	0,40	Прасолов и Антипов-Каратаев, 1932
Черноземы Кубани (8) (2 разреза)	0,23–0,33	0,30	Имшенецкий, 1924

Таблица 87 (окончание)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
Почвы Бурят-Монголии (2)	0,4–0,90	0,55	Полынов и Лисовский, 1930
Лесостепь, Нухинский район (1)	0,06–0,17	—	Захаров, 1935
Почвы Сарепты (5)	0,12–0,21	0,16	Виленский, 1928
Почвы Русской равнины (50)	0,02–0,19	0,07	Виноградов, 1941
Черноземы (и солонцы) (30)	0,03–0,06	0,05	Пономарев, Седлецкий, 1940
Профиль серозема Голодной степи (6)	0,05–0,07	0,06	Розанов и Рашевская, 1948
Разные почвы СССР (22)	0,007–0,4	0,16	Коссович, 1917*
Подзолистые почвы (17) (4 профиля)	0,005–0,10	0,03	Павлов, 1933
Почвы УССР (4)	0,023–0,062	0,04**	Власюк и Горная, 1943
Чернозем Саратовской обл. (4 профиля)	0,24–1,20	0,6	Левин, 1947
Почвы степных типов (19)	0,09–0,35	0,22	Пономарев и Антипов-Каратаев, 1947
Черноземные почвы (48)	0,03–0,075	0,06	Афанасьева, 1947
Подзолистые почвы (22)	0,05–1,00	0,28	Ногина, 1948
Лесные почвы (19)	0,02–0,90	0,46	Никитина, 1948
» » Кавказа (10)	0,045–0,12	0,13	Прасолов, 1947

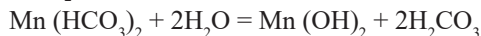
* Данные Пухнера (см. Глинка), Искуля, Драницына и некоторые другие, более ранние данные, вероятно, завышены. Мы их не приводим.

** Извлечение Mn из почв серной кислотой.

Формы марганца и миграция его в почвах

Давно было известно, что в почвах существует по крайней мере две формы марганца: усвояемая, легкоподвижная, и неусвояемая, неподвижная. Первая форма отвечает соединениям Mn^{2+} и находится в почвенных растворах в виде карбоната или бикарбоната, сульфата и других легкорастворимых солей в кислой зоне до $pH = 6$.

При $pH = 5,5$, как известно, начинает выпадать Fe^{2+} , а вслед за ним, при $pH = 8$, $Mn(OH)_2$ по уравнению:



Свойства этого гидрата хорошо известны. Если Mn^{2+} в растворе очень трудно окисляется, то гидрат закиси $Mn(OH)_2$ (или $MnO \cdot nH_2O$) на воздухе очень быстро темнеет и переходит в более высокоокисленную форму — манганит Mn^{3+} , который условно можно представить в виде $Mn(OH)_3$ или $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$. Дальнейшее окисление приводит к образованию водной $MnO_2 \cdot nH_2O$, а затем и кристаллического пиролюзита MnO_2 . И манганиты и тем более MnO_2 не растворимы в воде и в почвенных растворах.

Известно, что $Mn(OH)_2$ окисляется кислородом воздуха не полно до MnO_2 ; образуются промежуточные соединения, которым приписывают различные формы и различное содержание активного O_2 . Ярилова нашла, что при избытке Mn^{2+} отношение $\frac{\text{активного } O_2}{Mn}$ не превышает 0,5.

Mn

Неоднократные попытки непосредственно определить Mn^{3+} в почвах позволили установить, что его количество составляет значительную часть продуктов окисления Mn^{2+} [Ниттл (Nattel), Манн (Mann), Ярилова и др.]. Манн считает, что первым продуктом окисления Mn^{2+} в почвах является именно Mn^{3+} , который может далее превращаться по уравнению $Mn_2O_3 \rightarrow MnO + MnO_2$. Этот процесс, возможный лишь в слабощелочных условиях ($pH=6-7.5$), когда марганец легко превращается в $Mn(OH)_2$, прекращается при $pH = 8$ и выше, когда окислительный потенциал Mn особенно высок, и Mn переходит главным образом в $MnO_2 \cdot nH_2O$. Таким образом, процессы гидратации и дегидратации окисей Mn, pH среды и окислительно-восстановительные условия в почвах определяют скорость окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} , возможно, с образованием гидратов MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и MnO_2 . Равновесие этих форм в почвах известно лишь в общих чертах. Ярилова показала, что в пределах pH от 3,2 до 8,0 в системе $Mn^{2+}-Mn^{4+} \cdot nH_2O$ окислительно-восстановительный потенциал является линейной функцией pH, причем изменения Eh на единицу pH могут быть рассчитаны. Вероятно, образующийся вначале водный MnO_2 коллоидного характера превращается позже в пиролюзит MnO_3 . Мы должны заметить, во-первых, что этот процесс окисления идет в присутствии свободного кислорода воздуха или кислорода почвенных растворов и, по-видимому, эти условия окисления обязательны; во-вторых, как окисление, так и восстановление форм Mn в почвах, безусловно, идет при участии аэробных и анаэробных микроорганизмов и органического вещества, т.е., так сказать, косвенно зависят от живого вещества почв. Процессы отложения окисленных форм Mn в виде натечков, конкреций, тел бактерий хорошо известны. Известны марганцевые бактерии, грибки и растения. С другой стороны, многочисленные, легкорастворимые продукты распада органического вещества — аминокислоты, сахара и т.д. — легко восстанавливают MnO_2 , Mn_3O_4 . Таким образом, цикл $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+}$ (рис. 7) идет при прямом участии организмов. Наконец, в-третьих, окисление ускоряется катализаторами, например присутствием галлоидов в щелочных почвах и т.п. Гидраты Mn^{3+} , водная MnO_2 и пиролюзит при своем образовании поглощают избирательно ряд катионов, находящихся в растворах, в частности Ba^{2+} , Ra^{2+} , Co^{2+} (или Co^{3+}).

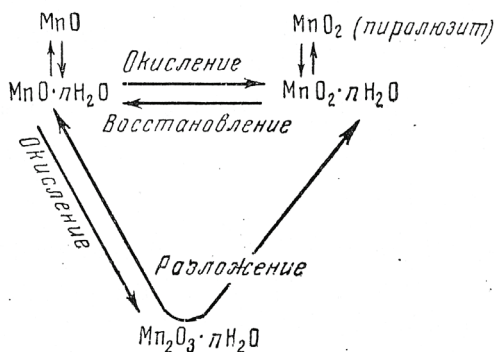


Рис. 7. Окислительно-восстановительный цикл марганца.

Растворимого Mn^{2+} , естественно, больше содержится в кислых почвах; в щелочных почвах, где он легко окисляется, Mn^{2+} находится лишь следы. Общее валовое количество Mn в почве не дает поэтому указания на количество находящейся в ней растворимой формы. В лабораториях неоднократно отмечалось [Робинсон, Смолик (Smolik)],

что при длительном извлечении из почв Mn водой количество его в растворе увеличивается, поэтому извлечение водой не дает сравнимых результатов. В практике вместе с тем замечено, что затопление земель, плохой дренаж и плохая аэрация также способствуют мобилизации Mn^{2+} . Это бывает особенно заметно к осени, когда в почвах появляется значительное количество гниющих листьев и т.п., создающих условия восстановления Mn, микроорганизмов и веществ, создающих ему растворимость и подвижность. Высокое содержание CO_2 в почвенных растворах повышает подвижность Mn^{2+} . В кислых почвах, например торфяных, болотных, при наличии

Таблица 88
Разные формы марганца в почвах
(в %)*

Почвы	Общее количество	Обменного	Растворимого в H ₂ O	MnO ₂	Автор
		пределы содержания			
Почвы Огайо	6,5 · 10 ⁻² -2,27	6,5 · 10 ⁻³ -5,9 · 10 ⁻²	1,5 · 10 ⁻² -8,2 · 10 ⁻²	1,5 · 10 ⁻² -2,9 · 10 ⁻²	Malcolm, Mc Vickar, 1942
Почвы Великобритании (3)	—	1 · 10 ⁻⁴ -1,2 · 10 ⁻³	0-3 · 10 ⁻²	3 · 10 ⁻⁴ -1 · 10 ⁻²	Twyman, 1944
Разные почвы США (18)	—	1 · 10 ⁻⁴ -8,2 · 10 ⁻³	0,0-6,5 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴ -5,4 · 10 ⁻²	Sherman, 1942; Mc Hargne, Hodg- kiss, 1942
То же	—	—	—	7 · 10 ⁻⁴ -1,2 · 10 ⁻¹	Sherman, Harmer, 1942
Почвы Огайо	6,5 · 10 ⁻² -2,3 · 10 ⁻¹	6,5 · 10 ⁻³ -5,9 · 10 ⁻²	1,5 · 10 ⁻² -8,2 · 10 ⁻²	1,5 · 10 ⁻³ -2,9 · 10 ⁻²	Mc Vickar, Malcolm, 1942
Разные почвы США	2 · 10 ⁻¹ -4,93(1,63)	0,042-4 · 10 ⁻¹ (0,16)	—	—	Robinson, 1929
То же (25)	—	1,2 · 10 ⁻⁴ -6,4 · 10 ⁻²	0-6,3 · 10 ⁻⁴	—	Morris, 1948
Подзолистые почвы Русской равнины СССР	5 · 10 ⁻³ -1 · 10 ⁻¹	Следы — 2,5 · 10 ⁻²	—	—	Павлов, 1933
Почвы УССР (71)	—	0,001-0,011	0,013-0,170*	—	Власюк, 1950

* См. также Bondorff, Craig, Endredy, Gattorta,

огромного количества восстановителей Mn восстанавливается до Mn^{2+} , составляющего главную часть всего Mn этих почв, и становится легкоподвижным. Количество обменного Mn^{2+} в этих почвах низкое, при общем обычно низком содержании Mn.

В нейтральных и щелочных почвах основная масса Mn, по-видимому, находится главным образом в виде Mn^{3+} ($Mn_2O_3 \cdot nH_2O$).

Известная часть Mn^{2+} (кислотнорастворимого) находится в обменной адсорбции, поглощенная — на почвенном комплексе. Mn^{2+} замещает Ca^{2+} и может быть десорбирован. Таким образом, в почвах имеется ряд форм состояния Mn.

В табл. 88 приведены примеры распределения разных форм Mn в почвах. П. А. Власюк составил карты по распределению подвижного Mn для ряда почв УССР.

Как мы уже говорили, в разных почвах это равновесие Mn в почвах различно; но не только в разных почвах, но и в различных механических фракциях Mn распределен неравномерно.

Опыты Броуна и Байерса и других показали, что главная масса Mn находится в почвенном мелкоземе, в тонкой фракции $<5 \mu$ (табл. 89).

При этом нередко больше половины марганца представлено Mn^{2+} в обменной форме. Особенно много Mn^{2+} в кислых латеритных, богатых Mn почвах. Поглощенного Mn^{2+} больше, как и надо было ожидать, в тонкой фракции кислых почв, чем щелочных. В тонкой фракции (коллоидной) и в глине, по-видимому, MnO_2 не находится. В грубых фракциях и песчанистых, а также илистых, вследствие хорошей аэрации их, преобладает активная форма Mn — MnO_2 .

Таблица 89
Содержание марганца в разных фракциях почв
(в %)

Почвы	Общее количество	В коллоидах, мм				Автор
		Все коллоиды	Около 0,2–0,02	Около 0,02–0,002	0,002	
С С С Р						
Серозем Голодной степи (разрез)	0,065	—	0,5	0,064	0,096	Розанов и Рашевская, 1948
Засоленные черноземы (3)	0,05	0,016	—	—	—	Пономарев, 1940
Темно-каштановые почвы (разрез)	0,3	0,03	—	—	—	Прасолов и Антипов- Каратаев, 1939
С Ш А						
Разные почвы (15)	0,05 (0,00—1,5 · 10 ⁻¹)	0,16 (2,10 ⁻² —4 · 10 ⁻¹)	—	—	—	Middleton, 1932
То же (3)	0,18–1,87 (песок)	0,67–4,93 (имеется фракция)	—	—	0,37–1,02	Robinson, 1929
То же (4)	0,02–0,09	0,03–0,08*	0,07–0,41**	—	0,03–0,35	Brown, Byers, 1936

* 5–50 мк.

** 0,3–1,0 мк.

MnO_2 , как мы уже знаем, встречается особенно часто в виде конкреций в иллювиальном горизонте подзолистых, серых лесных и в других аналогичных почвах. Выше мы говорили о марганцевых ортштейнах. Аналогичный процесс образования MnO_2 происходит в еще большем масштабе в жарких странах, в пустынях (загар камней), где преобладают окислительные процессы. При этом исключительно богатые марганцем почвы, например почвы Гавайских островов или почвы около месторождений Чиатур, содержат MnO_2 , причем MnO_2 находится не только в нижних горизонтах, но и в верхних. Почвы при этом приобретают шоколадный цвет. Однако MnO_2 не усваивается на этих, обычно щелочных (известковых) почвах.

Присутствующий MnO_2 делает и железо неусваиваемым (на щелочных почвах) вследствие окислительного действия Mn^{4+} на Fe. В результате возникает индуцированная недостаточность железа, и у растений развивается хлороз*. Поэтому нередко почвы с большим содержанием марганца бесплодны.

Марганцевые конкреции (ортштейны)

Во всех подзолистых почвах Европы — от берегов Атлантического океана до Маньчжурии — были обнаружены марганцево-железистые конкреции. Они находятся главным образом в ортштейновом горизонте

почв и их количество с глубиной обычно увеличивается. Они имеют самую разнообразную величину, причем было замечено (Жолдинский, Геммерлинг и др.), что большие конкреции содержат больше Mn (и меньше Fe и Al), чем небольшие; в последних больше окислов Fe и Al. Вместе с конкрециями в почвах нередко встречаются менее морфологически выраженные стяжения марганца — пятна, пленки, натеки и т. п., — богатые Mn.

Нахождение конкреций Mn главным образом в подзолистых русских почвах было изучено многими русскими почвоведом — Быстровым, Набоких, Соколовским и др. (табл. 90).

Таблица 90
Содержание марганца в почвенных конкрециях
(в %)

Почвы	Пределы содержания	Автор
Разные почвы СССР, южные почвы	1,84 – 11,7	Набоких, 1911
Почвы Московской обл.	3,93	Соколовский, 1933
То же	1,6 – 3,6	Геммерлинг, 1922
Глинистый подзол, б. Смоленская губ.	13,5	Тумин, 1909
Чернозем, Саратовская обл.	0,89 – 1,3	Левин, 1947
Подзол черноморских субтропиков	0,84 – 2,5	Ковда, 1934
Ортштейн	1,7 – 7,3	Ковда, 1934
Сильноподзолистые почвы	0,08 – 0,50	Быстров, 1936

Марганцевые конкреции были обнаружены не только в ортштейновых горизонтах почв, но и в черноземах, бурых лесных и других почвах, что указывает на подвижность Mn и в этих почвах. В южных черноземах это обнаружил впервые Набоких,

* Однако не только Mn, но и другие химические элементы индуцируют неусвояемость Fe.

затем Левин и др. В бобовинах этих почв ими было найдено до 12% Mn. Винтерс (Winters), изучавший сотни разных почв США, всюду обнаружил конкреции Mn. То же наблюдали Гельбиг (Helbig), Догерти (Doherty), Робинсон, Дроздов и другие. Таким образом, явления Mn-конкреций, ортштейнов в почвах, главным образом в горизонтах А, В и нередко С подзолистых и других почв, носят широкий, повсеместный характер. Напомним, что параллельно в водных бассейнах — озерах, морях и т.п. — па дне также образуются подобные же Mn-, Fe-конкреции, явившиеся предметом многих исследований (Самойлов, Буткевич), особенно их морфологического и минералогического строения*.

В конкрециях Mn находится, по-видимому, главным образом в виде Mn_2O_3 и $MnO_2 \cdot nH_2O$. Минералогически был доказан пиролюзит.

Конкреции имеют обычно концентрический характер. Слои кристаллического вещества чередуются с коллоидным веществом конкреций. В центре конкреций часто обнаруживаются частицы известняка и т.п. Можно предполагать, что выпадение в щелочных почвах $CaCO_3$ вызывает сорбцию на нем соединений марганца. Мы знаем хорошо фиксацию Mn^{3+} , например, доломитом, известняком. Вот почему вместе с известковыми журавчиками наблюдают одновременно марганцевые натеки, пятна, примазки. В то же время несомненно, что в почвах существуют бактерии, способные (меняя реакцию среды Mn и другим путем) осаждают марганец. Вместе с тем происходит быстрое окисление коллоидной твердой свежей гидроокиси $Mn(OH)_2$ с образованием гидратов MnO_2 . Различные отношения Mn/Fe в конкрециях зависят от свойств бикарбонатов Mn и Fe и величины pH, при которых происходит осаждение каждого из них. При вертикальной миграции в почвах, при pH=5–6 в природных условиях высаживается гидрат Fe^{3+} , а Mn^{2+} лишь при pH = 8–8,5 даст осадок $Mn(OH)_2$, легко окисляющийся. Однако законченной картины образования железо-марганцевых конкреций еще нет.

Почвы, богатые марганцем

Наконец, мы должны упомянуть о существовании почв, содержащих 10–15% марганца, как, например, известные гавайские кислые почвы, описанные Келли (Kelley) и др. У нас в Чиатурах некоторые почвы содержат, по нашим определениям, свыше 6% Mn. В областях развития почв на месторождениях марганца или около них происходит резкое обогащение почв марганцем (табл. 91).

Таблица 91
Содержание марганца в марганцевых почвах
(в %)

Местонахождение почв	Содержание	Автор
Зап. Ливия	2,4	Haussmann, 1940
Куба	2,7	Benneth и др., 1928
Гавайские о-ва	9,74	Kelly, 1919–1928
Чиатуры	6,12	Виноградов, 1943
Чаква	4,0	Набоких, 1913

* Морские конкреции Fe — Mn достигают нередко веса 10 кг.

Некоторые выводы

Среднее содержание марганца в почвах Русской равнины составляет около 1,10⁻¹% (по 350–500 определениям) и колеблется от 0,01 до 0,4%. По всем известным нам данным, содержание Mn в различных типах почв мало разнится. Некоторое увеличение намечается в северных почвах, в почвах Аджарии, красноземах Кавказа. Может быть, следует отметить локальное увеличение содержания Mn в почвах Брянской обл*. Мы не можем из-за отсутствия достаточного количества наблюдений выделить области, различающиеся по содержанию марганца в почвах. В США отмечаются более богатые марганцем северные почвы и более бедные — южные; Блайр (Blair) проводит между ними границу от Нью-Брунсуик к Трентону. Вместе с тем, обращает на себя внимание некоторое понижение содержания Mn в почвах прибрежной морской полосы (например, в США). Это понижение связывают с влажным климатом, большим количеством осадков и выщелачиванием Mn (как и других химических элементов) из этих почв. В этих условиях, как мы неоднократно подчеркивали, Mn легко мигрирует, особенно в заболоченных торфянистых почвах. В жарком, сухом климате происходит фиксация Mn на месте вследствие интенсивного образования MnO₂.

На основании имеющихся данных для почв других стран можно считать, что среднее содержание марганца в нормальных почвах мира составляет от 0,005 до 0,5%, в среднем около 0,1%, т.е. столько же, сколько в среднем в породах земли (0,09%). Как легко представить, химия Fe и Mn в условиях почв (и биосферы) различна, поэтому для пород отношение Fe : Mn равно около 50; в почвах оно уменьшается до 30, так как Fe более подвижно, быстрее извлекается из почв, причем происходит некоторое относительное обогащение почв марганцем.

В общем можно было бы сказать, что почвы с большим количеством известняка и доломита, глинистые и другие аналогичные почвы, более богаты Mn, чем песчаные. Чем выше pH почв, тем вероятнее накопление Mn, и наоборот.

Таблица 92
Содержание марганца в почвах разных стран
(в %)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
С Ш А			
Разные почвы (26)	0,003–0,40	0,84	Robinson, 1914
» » (84)	0,015–2,20	0,30	Он же, 1929
» » (41)	0,002–0,16	0,054	Middleton, Slater, Byers, 1932
» » (1020)	0,002–9,6	0,085	По Marbut, 1935
Почвы влажных обл. (556)	—	0,095	Hilgard, 1892, 1906
Почвы сухих обл. (425)	—	0,080	Он же
Кентукки (126)	0,002–0,33	0,110	Shedd, 1914
Виргинии (42)	0,03–2,10	0,13	Robinson и др.
Нью-Джерси (156)	0,010–0,20	0,036	Blair, Prince, 1936
Пьемонта (42)	0,003–0,18	0,06	Brown, Byers, 1938

* Данные Роде выше данных других авторов.

Таблица 92 (продолжение)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
Флориды (132)	(0,008–0,1)	(0,02)	Rogers, Gall, Gaddum, Barnette, 1939
Индианы (48)	0,025–0,21	0,09	Brown, Thorp, 1942
Миссисипи (101)	0,008–0,22	0,070	Holmes и др., 1942
Нью-Джерси (162)	0,010–0,20	0,035	Blair, Prince, 1936
Коннектикутта (33)	0,025–0,120	0,05	Jacobson, Swanback, 1932
Разные почвы (69)	0,003–0,52	0,05	Toth, 1951
В е л и к о б р и т а н и я			
Разные почвы (3 профиля)	0,004–0,085	0,022	Dunn, Bloseam, 1932; Twyman, 1944
Почвы Шотландии (8)	0,0003–0,147	0,038	Corner, Smith, 1938
То же (161)	0,005–0,70	0,20	Swaine, 1955
Ф р а н ц и я			
Разные почвы (13)	0,024–0,18	0,10	Leclere, 1872
» » (3)	0,008–0,49	0,12	Agafonoff, 1928
» » (40)	0,004–0,75	0,07	de Saint-Rat и др., 1950
И т а л и я			
Разные почвы (23)	0,02–0,34	0,12	Contino, 1911
» » (12)	0,099–0,23	0,145	Della Gatta, 1953
К а н а д а			
Разные почвы (90)	0,016–0,17	0,066	Atkinson, 1953
Г о л л а н д и я			
Разные почвы	0,001–0,12	0,012	Wester, 1923
Г е р м а н и я			
Разные почвы	—	0,1	Helbig, 1914
» »	—	—	Gisiger, 1935
» »	0,008–0,040	—	Buchner, 1952
А в с т р и я			
В четвертичных отложениях и почвах на них	0,012–0,10	—	Leitmeier, Barber, 1947
Ч е х о с л о в а к и я			
Разные почвы (6)	0,003–0,105	0,04	Smolik, 1933
» » (9)	0,32–0,75	0,50	Pelisček, 1942
Ю г о с л а в и я			
Разные почвы (121)	0,015–0,13	0,04	Tanasijević, 1953
И с п а н и я			
Разные почвы (77)	0,1–1,0	—	Dean Guelbenzu и др., 1944

Таблица 92 (продолжение)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
» » (31)	0,03–0,13	0,074	Albareda Herrera, Burriel, Munoz Taboadela, 1948
» » (229)	0,008–1,51	0,045	Ugarte Laiseca, 1949
» » (154)	0,005–0,530	0,05	Morales Chofré, 1951
Норвегия			
Разные почвы (40)	0,02–0,2	—	Brynildsen, 1915
» » (72)	0,0001–0,350	—	Vogt, Bergh, 1948
» » (56)	0,015–1,40	—	Svanberg, 1938
Дания			
Разные почвы		Ок, 0,1	Steenbjerg, 1933–1939
» » (15)	0,007–0,085	0,02	Weis, 1929
Швеция			
Разные почвы (2)	0,000–0,025	0,0013*	Bengtson, Karlsson, Mattson, 1943
» » (18)	0,04–0,07	0,055	Mattson и др., 1948
Тихоокеанские острова			
Вест-Индские острова (Тринидад) (81)	0,01–0,63	0,15	Mc Donald, Rodriquez, 1936
Порто-Рико	—	—	Hopkins, Paguna, Silva, 1944
Гавайские о-ва (84)	0,030–2,90	0,26	Hough, 1937, 1941
Богатые Мп почвы (34)	1,70–6,80	—	Kelly, 1909, 1910
Аргентина			
Разные почвы (144)	0,003–0,14	0,05	Trelles и др., 1951
Австралия			
Разные почвы (13)	0,002–0,06	0,015	Gafroll и др., 1947
» » (67)	0,006–0,08	0,028	Teakle и др., 1933
» » (9)	0,004–0,19	0,028	Leeper, 1947
Малайя			
Разные почвы (25)	0,007–0,28	0,055	Akhurst, 1933
Африка			
Разные почвы	0,007–0,97	0,14	van der Merve, 1938
» »	0,10–0,25	0,17	Maufe, Keep, 1938
Остров Маврикия (37)	0,03–0,41	0,20	De Sornay, 1912
То же (12)	0,05–0,38	0,20	Graig, 1935

* В кислых почвенных вытяжках.

Таблица 92 (окончание)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
К и т а й			
Разные почвы	0,00–1,0	0,1	Lee, 1943
То же (Тайвань) (97)	0,007–0,16	0,04	Chiu, 1950
Я п о н и я			
Разные почвы (50)	0,007–0,3	0,10	Kawamura, 1934
» » (21)	0,06–1,7	0,32	Yamada, 1934
» » (21)	0,01–0,24	0,08	Shiha, 1952
М а н ь ч ж у р и я			
Разные почвы (16)	0,014–0,09	0,05	Itikawa, 1934
И н д и я			
Почвы Декана и др. (30)	0,01–0,13	0,06	Iyer, Rajagopalan, 1936
Разные почвы (224)	0,02–0,13	0,078	Hoon, Dhawan, 1943
» » (197)	0,009–0,17	0,070	Biswas, 1953

Но так как pH меняется по профилю большинства почв, то большой интерес представляют распределение Mn по вертикальному разрезу почв и миграция Mn в этом направлении.

Можно считать безусловно доказанным, что Mn накапливается в горизонте A_1 большинства почв. Это относительное накопление особенно хорошо видно в подзолистых и лесных почвах. Во многих почвах происходит нередко накопление марганцевого ортштейна, наблюдающееся не только в почвах с подзолистым процессом в иллювиальном горизонте, но и в черноземах и других почвах, что указывает на вертикальную миграцию Mn во всех почвах. Mn конкреции наблюдаются не только в горизонте B, но и C и даже A_1 . Этот процесс образования марганцевых бобовин и конкреций широко распространен в подзолистых почвах Русской равнины и в других странах. Распределение Mn по вертикальному профилю почв определяется растворимостью его соединений. Марганец в почвах встречается в виде соединений Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} . Их образование, в свою очередь, находится в прямой зависимости от окислительно-восстановительного потенциала растворов почв, который, как хорошо известно, меняется от pH растворов.

Теперь вернемся к накоплению марганца в горизонте A_0 — A_1 почв. Марганец концентрируется в листьях и хвое деревьев, где он играет биохимическую роль. С опадом листьев и хвои Mn концентрируется в гумусовом горизонте, где он подвижен, как Mn^{2+} .

Далее Mn^{2+} мигрирует и с растворами проникает в более глубокие горизонты почв. При pH = 8–8,5 происходит выпадение $Mn(OH)_2$, который при окислительно-восстановительном потенциале, равном — 0,1 в, очень легко окисляется при участии кислорода воздуха или биохимическим путем, при участии микроорганизмов. По видимому, первым продуктом окисления является гидрат Mn_2O_3 , который стоек лишь при некоторых условиях, а далее распадается на гидраты MnO и MnO_2 . При более высоком pH $MnO \cdot nH_2O$ переходит главным образом в гидрат MnO_2 , который в процессе дегидратации превращается в кристаллический MnO_2 — пиролюзит. Mn^{2+} находится главным образом в растворах горизонтов A и B, а также и в других, или поглощает-

ся почвенным комплексом (в коллоиде). $\text{Mn}(\text{OH})_3$, по-видимому, составляет главную часть растворимой формы Mn в щелочных почвах. MnO_2 не растворим, не доступен для растений и встречается в виде конкреций, натечков, пятен и т.д. в первую очередь в орштейновом горизонте почв с подзолистым процессом, о чем было сказано выше. Миграция Mn по профилю почв зависит от растворимости его соединений, что связано с процессами гидратации и дегидратации их в окислительно-восстановительных условиях, имеющихся в почве. Органическое вещество и живое население почв непосредственно влияют на окисление марганца и гидратацию его соединений, определяя таким образом его судьбу в почвенном профиле.

НИКЕЛЬ И КОБАЛЬТ

Никель и кобальт — типичные элементы ультраосновной магмы. В дериватах ранней дифференциации магмы Ni (0,78 Å) с Mg (0,78 Å), Fe^{2+} (0,83 Å) и Co^{2+} (0,82 Å) образуют богатые никелем минералы (оливин, пироксен и др.). Все ультраосновные породы богаты никелем (и кобальтом). В дунитах, перидотитах, серпентинитах содержание Ni достигает 0,5%, но отношение Ni : Co \approx 20; в основных породах — базальтах — это отношение сохраняется. В гранитах и других кислых породах содержание Ni и Co исключительно мало, но отношение Ni : Co = 2, т.е. происходит относительное обогащение кобальтом. В осадочных породах — глинах, сланцах, песчаниках, известняках и т.п. — содержание Ni и Co обычно $10^{-3}\%$, а отношение Ni : Co приближается к 4. Это отношение весьма характерно для осадочных пород, вод и, как мы увидим, для почв и организмов. Несомненно, что подобное обогащение кобальтом относительно Ni в биосфере связано с различием свойств соединений Ni и Co, встречающихся при разных pH среды и других изменяющихся физико-химических условиях. Ni и в осадках ассоциируется с Fe, обменно сорбируется с силикатами, образуя таким путем вторичные месторождения Fe — Ni и Ni-силикаты. При этом Fe должно выпадать из раствора раньше Ni, отделяясь таким образом в той или иной степени от последнего. Однако, например, постоянная селективная концентрация Co вместе с марганцевыми минералами и рудами в виде асболонов, вад, псиломелана и марганцевых конкреций и отделение таким образом его от Ni не находят еще достаточно строгого объяснения. $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} = 1,82$ в, и этот процесс мог бы объяснить явление совместного окисления Co^{2+} и Mn^{2+} и осаждения. Но окислительный потенциал среды должен был быть очень высоким (между тем $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 = -1,23$ в), чтобы мог образоваться Co^{3+} , что может быть имеет место в жаркой пустыне и в щелочной среде.

Первые указания на нахождение Ni в почвах появились еще в прошлом веке при исследовании падающей на землю метеоритной пыли. Качественные указания на нахождение в почвах Ni, Co и других тяжелых металлов имеются еще у Форхаммера (Forchammer). Рейхенбах (Reichenbach) обнаружил Ni в почвах Австрии, Крут (Kroust) — в почвах вулканического происхождения.

В СССР исследования по распределению Ni и Co в почвах провел впервые в нашей лаборатории Д. П. Малюга в связи с геохимией рассеянного состояния этих элементов. За основу нашего изложения мы принимаем полученные при этих исследованиях данные.

Биохимическая роль Ni не ясна, хотя он, как и Co, встречается во всех организмах. Что касается Co, то в настоящее время на земном шаре известны области, где почвы бедны Co, в результате чего среди домашних животных (главным образом коров и овец) возникают эндемические заболевания — своеобразная анемия животных.

У нас она встречается в полосе дерново-подзолистых почв Латвии, Эстонии и др. Здесь почвы бедны кобальтом.

С другой стороны, доказано влияние солей кобальта на образование эритроцитов (гемоглобина). В некоторых областях, например Австралии, Новой Зеландии, употребляются кобальтированные удобрения почв и другие способы введения Со в корм скота. У нас было испытано с прекрасными результатами кормление животных солями кобальта при анемических состояниях. В настоящее время из печени животных выделено кристаллическое вещество, вызывающее прекращение заболевания анемией, так называемый фактор B_{12} . В его состав входит атом Со на одну молекулу вещества.

Подзолистые (торфяные) и серые лесные почвы Русской равнины представлены несколькими разрезами (табл. 93). Как эти, так и все другие почвы содержат Ni в 2–4 раза больше, чем Со. Интересно отметить, что никеля содержится в почвах больше, чем Си. Среди подзолистых почв, изученных Порфирьевым и Троицкой, почвы Татарской АССР показывают наибольшие количества Ni, что может быть связано с влиянием местных подстилающих или почвообразующих пород, среди которых известны обогащенные Ni (например, так называемые пермские пестроцветы и др.). Пейве дал распределение водорастворимого кобальта в почвах Латвии.

По вертикальному разрезу почв содержание Ni и Со идет параллельно Fe. Содержание Ni увеличивается в иллювиальном горизонте (В) и, по-видимому, понижается в горизонте A_2 . Малюга отмечает при этом, что в ортштейновом горизонте подзолистых почв (и серых лесных) накапливается относительно больше Ni, чем Со. Черные ортштейны (марганцевые) накапливают больше Со. К вопросу о концентрации Ni и Со в ортштейнах мы вернемся несколько позже. Обычно же максимум содержания Ni (и Со) в нижних горизонтах — породе. Следует отметить иногда тенденцию к обогащению гумусового горизонта кобальтом больше, чем никелем (см. табл. 93).

В табл. 93 представлены среди прочих профили двух серых лесных и одной торфяно-глеевой почвы. В распределении Ni и Со в этих почвах можно найти те же закономерности, что и в подзолистых почвах. В связи с большим содержанием у них в горизонте A_0 — A_1 органического вещества здесь отмечается и более заметная концентрация Ni и Со.

Черноземы наиболее богаты Ni и Со среди других почв равнины. Содержание Со составляет в среднем $n \cdot 10^{-3}\%$. Так как содержание Fe по профилю в черноземах мало изменяется, то Ni и Со распределены более равномерно, чем, например, в подзолистых или лесных почвах (табл. 94).

Таблица 93
Содержание никеля и кобальта в подзолистых (торфяных)
и серых лесных почвах
(в %)

Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Ni	Со	Отношение Ni : Со	Автор
Среднеподзолистая суглинистая почва (разрез 46)	A_1	—	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1,72	Малюга, 1944
	A_2	—	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	2,36	
	B_1	—	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	2,43	
	B_2	—	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	2,63	
Серая лесная суглинистая оподзоленная (г. Пушкино Московской обл.)	A_1	—	$1,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	
	$A_1 + A_2$	—	$8,3 \cdot 10^{-4}$	—	—	

Таблица 93 (продолжение)

Почвы	Почвен- ный горизонт	Глубина, см.	Ni	Co	Отно- шение Ni : Co	Автор
Светло-серая среднепод- золистая на глине (плато водораздела)	B ₁	—	1,0 · 10 ⁻³	—	—	Порфирьев и Троицкая, 1937
	B ₂	—	1,2 · 10 ⁻³	—	—	
	C	—	6,8 · 10 ⁻⁴	—	—	
	C ₂	—	6,5 · 10 ⁻⁴	—	—	
	A ₁	—	3,3 · 10 ⁻³	—	—	
	A ₂	—	3,8 · 10 ⁻³	—	—	
	B ₁	—	5,7 · 10 ⁻³	—	—	
	B ₂	—	8,0 · 10 ⁻³	—	—	
	C ₁	—	2,0 · 10 ⁻³	—	—	
	C ₂	—	3,0 · 10 ⁻³	—	—	
Светло-серая среднепод- золистая на делювиальной глине (Тамертан, Татар- ская АССР)	A ₁	—	4,2 · 10 ⁻³	—	—	
	A ₂	—	4,1 · 10 ⁻³	—	—	
	B ₁	—	7,2 · 10 ⁻³	—	—	
	B ₂	—	8,4 · 10 ⁻³	—	—	
	C	—	8,2 · 10 ⁻³	—	—	
Темно-коричневая сла- боподзолистая на элю- виальной карбонатной пермской тяжелой глине* (Татарская АССР)	A ₁	—	6,0 · 10 ⁻³	—	—	
	A ₂	—	7,1 · 10 ⁻³	—	—	
	B ₁	—	8,2 · 10 ⁻³	—	—	
	B ₂	—	7,5 · 10 ⁻³	—	—	
	C	—	8,1 · 10 ⁻³	—	—	
Разные почвы						
Слабогумусовая карбонат- ная песчаная (пойма реки, Татарская АССР)		0–12	1,0 · 10 ⁻²	—	—	Порфирьев и Троицкая, 1937
		38–40	6,6 · 10 ⁻³	—	—	
		60–70	4,5 · 10 ⁻³	—	—	
Супесчаная из окр. Меле- кеса (Татарская АССР)	A ₁	—	1,7 · 10 ⁻³	—	—	
	A ₂	—	1,9 · 10 ⁻³	—	—	
	B	—	2,3 · 10 ⁻³	—	—	
	C	—	1,8 · 10 ⁻³	—	—	
Выщелоченные серые лесные почвы (разрез 2)		—	2,7 · 10 ⁻³	8,1 · 10 ⁻⁴	3,32	Малюга, 1946
		—	1,7 · 10 ⁻³	6,4 · 10 ⁻⁴	2,66	
		—	2,2 · 10 ⁻³	6,7 · 10 ⁻⁴	3,28	

* Извлечено концентрированной соляной кислотой.

Таблица 93 (окончание)

Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см.	Ni	Co	Отношение Ni : Co	Автор
Торфяно-глессовая (разрез 43)	A ₀ A ₁ B	—	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	2,82	
		—	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	2,02	
		—	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	5,30	
		—	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	6,65	
		—	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	5,46	

Таблица 94
Содержание никеля и кобальта в черноземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см	Ni	Co	Отношение Ni : Co	Автор
3	Чернозем глинистый обыкновенный	A ₁	—	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	5,81	Малюга, 1946
		A ₂	—	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	5,90	
		B	—	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	4,67	
		C	—	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	4,00	
9	Чернозем приазовский	—	—	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	5,97	
		—	—	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,60	
		—	—	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	5,72	
		—	—	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,50	
	Выщелоченный чернозем средне- суглинистый на после- третичном суглинке (Чувашская АССР, Мало — Яльч. р-н, Н. Батареково)	—	0–12	$3,3 \cdot 10^{-3}$	—	—	Порфирьев и Троицкая, 1937
		—	18–28	$4,3 \cdot 10^{-3}$	—	—	
		—	37–47	$3,9 \cdot 10^{-3}$	—	—	
		—	55–65	$5,3 \cdot 10^{-3}$	—	—	

Д. П. Малюга дал карту распределения Ni и Co в горных черноземах и других почвах Тувы. Почвы показали повышенное содержание Co (до $1 \cdot 10^{-10}$).

К а ш т а н о в ы е з а с о л е н н ы е , с е р о з е м ы и с о л о н ц ы Прикаспийской низменности. Эти почвы содержат никеля и кобальта заметно меньше, по сравнению с черноземами, хотя столбчатый солонец из района ст. Семичной (Сев. Кавказ, обр. № 16) дал высокие количества Co (табл. 95).

Таблица 95
Содержание никеля и кобальта в каштановых почвах, сероземах и солонцах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см	Ni	Co	Отношение Ni : Co	Автор
15	Светло-каштановые почвы	—	—	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	4,92	Малюга, 1946
		—	—	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	3,04	
		—	—	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,70	
		—	—	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	3,28	
19	Серозем	A	—	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	2,94	
		B	—	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	4,60	
		C	—	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	3,31	
16	Солонец столбчатый	A	—	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	3,72	
		B	—	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,56	
		C	—	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	3,68	

К р а с н о з е м ы . Абсолютное содержание Ni и Co в красноземах Аджирии повышено, подобно содержанию их в черноземах. Здесь причиной повышения являются почвообразующие основные породы, как известно, более богатые Ni и Co. Вместе с тем, в этих почвах содержится значительное количество Fe. Отношение Ni : Co, как и в других почвах Союза (табл. 96).

Таблица 96
Содержание никеля и кобальта в красноземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина, см	Ni	Co	Отношение Ni : Co	Автор
32	Красноземы	A	6,84	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,7	Малюга, 1946
		B	7,07	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	4,5	
		C	9,32	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	4,3	
	Краснозем батумский (чайные плантации)	A	—	$3,5 \cdot 10^{-3}$	—	—	Kidson, 1938
		B	—	$2,7 \cdot 10^{-3}$	—	—	
		C	—	$6,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	

Богатые Ni почвы на ультраосновных породах. Почвы на габбро и особенно на дунитах, пироксенитах и серпентинитах нередко исключительно богаты Ni, Co (и Cr). Почвы на серпентинитах встречаются среди них наиболее часто (см. хром). С разрушением серпентинитов происходит обогащение почвенного слоя

Ni, Cr и Co и ореолы рассеяния этих элементов распространяются и на соседние почвы. При разрушении серпентинитов никель и кобальт выносятся в виде бикарбонатов водами (содержащими не только CO_2 , но и другие кислоты). Грунтовые воды этих месторождений содержат до 0,02% Ni. Никель при этом легко обменивается с Mg и другими двухвалентными металлами в силикатах и других породах. При этом процессе, по-видимому, происходит некоторое разделение от Co. В результате возникают относительно обогащенные Ni по сравнению с Co, «вторичные» водные силикаты, а также железоникелевые (Mn) месторождения в коре выветривания серпентинитов. Этот процесс прекрасно описан для уральских серпентинитов Гинзбургом. В пределах этих месторождений почвы содержат до 0,5% Ni (табл. 97). Робинсон, Стевенс в США, Рид (Reed) в Австралии, Харада (Harada) в Японии и многие другие показали ореолы рассеяния в почвах Ni вблизи дунитов, серпентинитов.

Таблица 97
Богатые никелем почвы из районов выветривания месторождений никеля
(в %)

Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия образца, см	Содержание Ni	Содержание Co	Отношение Ni : Co	Автор
С С С Р						
Красно-бурая глина	A ₁	0–5	$3,1 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	8,6	Малюга, 1946
	A ₂	45–50	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	8,7	
Степная почва с охристых миоценовых глин, Шелек-тинское месторождение	B ₁	100–105	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	8,62	
Бурая степная на серпентинитах, Аккермановское месторождение	A ₁	0–5	$6,2 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	30	
	A ₂	25–30	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	23	
	B ₁	45–50	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	18	
Лесная суглинистая подзолистая, Алапаевск	A ₀	0–2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	—	—	
	A ₁	0–5	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	3,5	
Дерново-болотная, Алапаевский р-н	A ₁	0–5	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	13	
Лесная глинистая подзолистая Тюлен. рудника, Уфалейский р-н	A ₁	0–5	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	11	
Бурая степная с серпентинитом, Халил. р-н	A ₁	0–5	$6,2 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	35	
Бурая степная с пестроцв. глин, Кемперсайск. р-н	A ₁	0–5	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	6,5	

Таблица 97 (окончание)

Почвы	Почвен- ный горизонт	Глубина взятия образца, см	Содер- жание Ni	Содержа- ние Co	Отно- шение Ni : Co	Автор
Красно-бурая с охрой глина, Кемперсайск. р-н	A ₁	0–5	$3,1 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	8 6	
Почвы из областей богатых Mg, Ni, Cr пород	—	—	—	От $2,0 \cdot 10^{-3}$ до $3,0 \cdot 10^{-1}$		Robinson, Edgington, 1945
Почвы из Мэрилэнда на серпентинитах и дунитах, минеральные из Белт- Сол- тс	—	—	—	$3,8 \cdot 10^{-2}$		Kidson, 1937
Почвы на серпентинитах	—	0–5	$6,2 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	30	Birrell, 1945
	—	25–30	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	24	
	—	45–50	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	45	

Не только серпентиниты, но и другие никелевые месторождения создают в лежащих на них почвах ореолы рассеяния Ni. Примером этого может быть рассеяние Ni в почвах на месторождениях Макола (Финляндия) (см. Ранкама и др.), Тувы, Юго-восточного Забайкалья и др.

На картах этих провинций изолинии Ni могли быть проведены на основании содержания Ni в золе растений. Обычно в золе растений около $5 \cdot 10^{-4}\%$ Ni. Интересно отметить, во-первых, резкое повышение содержания Ni и Co в этих почвах, в их верхних горизонтах, особенно в бурых степных почвах Урала; во-вторых, наиболее важно изменение отношения Ni : Co. Вместо обычно встречаемого отношения Ni : Co в зональных почвах Русской равнины, равного 4, в этих почвах оно равно 10 и даже 20, Это соответствует отношению Ni : Co в ультраосновных породах. Растения таких почв имеют отношение Ni : Co = 10–20 вместо отношения около 4, что является поисковым признаком на Ni.

Состояние никеля и кобальта в почвах

Оба элемента находятся в двухвалентной форме. Co способен давать комплексные соединения с органическими веществами (Co^{3+}). Можно показать, что значительная часть Ni и Co находится в почвах в рассеянном состоянии в решетках алюмосиликатов; другая часть более рыхло связана с силикатами в результате обменной сорбции. Эта часть легко извлекается слабыми кислотами вместе с Ni и Co, находящимися в виде гидратов и других легко растворимых в кислотах солей Ni и Co.

Гидраты Ni и Co начинают появляться, когда почвенные растворы достигают значения $\text{pH}=6,8$.

Многими авторами были сделаны опыты извлечения этих обменных Ni^{2+} и Co^{2+} растворами, например, уксусной кислоты при $\text{pH}=2,5$. Так, Митчелл, Скотт (Scott) и другие* получили следующие данные:

* См. также Робинсон и Эджингтон, Макнайт (Mc Naught), Кидсон (Kidson), Стентон (Stenton), Диксон (Dixon), Аскев (Askew). В Новой Зеландии, Австралии, в областях с недостатком Co в почвах

	Ni общий	% раств.	Со общий	% раств.
Почвы:				
на гнейсе	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
смешанная	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
глинистая	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
на диорите	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
смешанная	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
на граните	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
глина	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
кварцевая	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, этот раствор извлекает из почв до 3–5% и Ni и Со от общего их содержания. По-видимому, количество усвояемого Со идет параллельно усвояемому (кислотоизвлекаемому) Fe. Со извлекают часто разбавленными растворами HCl, например, при изучении его недостаточности. У нас эти работы были проведены для почв Латвийской ССР. Несколько подобных определений было проведено для почв Ярославской обл. Приводим их в табл. 98.

Таблица 98
Содержание кобальта, извлекаемого 10%-ной HCl из почв СССР
(подзолистая полоса)
(в %)

Почвы	Среднее	Автор
Л а т в и й с к а я С С Р		
<i>Петерниецкая ст.</i>		
Темноцветная, заболоченная	—	Пейве и Айзупите, 1949
То же, окультуренная	$1,1 \cdot 10^{-4}$	
» »	$1,2 \cdot 10^{-4}$	
Дерновоподзолистая, песчаная	$1,35 \cdot 10^{-4}$	
<i>Лиелплатонская ст.</i>		
Бурозем тяжелого механического состава	$4,5 \cdot 10^{-5}$	
То же (поле)	$4 \cdot 10^{-4}$	
» » (луг)	$3,7 \cdot 10^{-4}$	
Дерновоподзолистая песчаная (поле)	$4 \cdot 10^{-5}$	
<i>Колхоз Накатне</i>		
Бурозем, тяжелый суглинок	$2,8 \cdot 10^{-4}$	

и с эндемическим заболеванием скота широко пользуются определением Со в почвах посредством вытяжки с HCl.

Таблица 98 (окончание)

Почвы	Среднее	Автор
<i>Межотненская ст.</i>		
Бурозем	$3,85 \cdot 10^{-4}$	
Дерновоподзолистый суглинок	$2,6 \cdot 10^{-4}$	
<i>Колхоз Узвир</i>		
Дерновоподзолистый суглинок	$2 \cdot 10^{-4}$	
РСФСР		
Ярославская обл., б. Рыбинский район (колхоз «Земледелец», пастбище)	$2,7 \cdot 10^{-4}$	Ковальский и Чебаевская, 1949
То же	$8 \cdot 10^{-5}$	
» »	$1,2 \cdot 10^{-4}$	
» » (посевное поле)	$5,5 \cdot 10^{-4}$	

Наконец, в почве имеются водорастворимые Ni^{2+} и Co^{2+} . Их количество практически в обычных почвах не определимо. Напомню, что в воде рек находится Ni около $n \cdot 10^{-6}\%$ и Co $n \cdot 10^{-7}\%$. Однако прямых опытов извлечения Ni и Co водой из почв не было поставлено. Характер почв (их pH) и подпочвы здесь оказали бы свое влияние на количество освобождающихся с водой Ni и Co. Лишь в водах на серпентинитах было показано, что в них находится часто до 0,04% растворимого никеля.

Мы отмечаем, что Ni и Co, как и другие металлы, накапливаются в гумусовом горизонте многих почв, т.е. органическое вещество, возможно, их фиксирует. С другой стороны, в кислых торфянистых почвах, по-видимому, они вымываются водами.

Некоторые выводы

Мы могли убедиться, что распределение Ni и Co в почвах, в частности, СССР непосредственно зависит от характера пород, на которых образуются почвы. Почвы, образовавшиеся на гранитах, диоритах или андезитах, базальтах и ультраосновных породах, резко отличаются по содержанию Ni и Co. Обычно наблюдается следующая градация:

	Ni	Co
Почвы на:		
гранитах	Следы	$1,0 \cdot 10^{-4}$
диоритах	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
андезите		$1,2 \cdot 10^{-3}$
базальте	—	$8,0 \cdot 10^{-4}$
габбро	—	$2,0 \cdot 10^{-3}$
серпентинитах	Около $5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$

Таблица 99
Содержание никеля и кобальта в почвах разных стран
(в %)

Почвы	Пределы содержания Ni	Среднее	Пределы содержания Co	Среднее	Отношение Ni : Co	Автор
СССР						
Почвы Русской равнины (33)	$1 \cdot 10^{-3}$ – $7,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$ – $1,5 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	3,8	Малого, 1944
Почвы Таг. АССР (28)	$1,3 \cdot 10^{-3}$ – $8,2 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	Порфирьев и Троицкая, 1937
Почвы Латв. ССР (21)	—	—	$4 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ *	$2 \cdot 10^{-4}$ *	—	Пейве и Айзупите, 1949
Почвы Эстон. ССР (30)	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$ – $6,8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	—	Михельсон, 1956
США						
Разные почвы (49)	$5 \cdot 10^{-5}$ – $2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$ – $2,4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	4,5	Slater и др., 1937
Почвы Флориды (138)	$1 \cdot 10^{-4}$ – $8,1 \cdot 10^{-3}$	($n \cdot 10^{-3}$)	—	—	—	Rogers с сотр., 1939
Разные почвы (40)	$1 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	—	$1,6 \cdot 10^{-4}$	2,3	Painter, 1953
» (40)	—	—	$2 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$	—	—	Hill и др., 1953
Новая Зеландия						
Разные почвы (19)	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$ – $9,5 \cdot 10^{-5}$ *	$3,2 \cdot 10^{-5}$ *	—	Mc Naught, 1937
Почвы Северного и Южного островов (189)	—	—	$3 \cdot 10^{-5}$ – $8,5 \cdot 10^{-3}$ *	$7,7 \cdot 10^{-4}$ *	—	Kidson, 1937, 1938
То же (11)	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$ – $6,2 \cdot 10^{-3}$ *	$1,8 \cdot 10^{-3}$ *	—	Dixon, 1936
Известники	—	—	$2 \cdot 10^{-5}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	Stanton, 1944

* Извлечение Co из почв 0,1 н. HCl.

Таблица 99 (продолжение)

Почвы	Пределы содержания Ni	Среднее	Пределы содержания Co	Среднее	Отношение Ni : Co	Автор
Разные почвы (4)	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ *	$2 \cdot 10^{-5}$ *	—	Askew, 1939
Известняки (почвообр.)	—	—	$2,5 \cdot 10^{-4}$ – $6,6 \cdot 10^{-4}$ *	$4 \cdot 10^{-4}$ *	—	Dixon, Kidson, Rigg, 1940
Голландия						
Разные почвы (41)	—	—	$6 \cdot 10^{-5}$ – $1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	—	Hart, Deijis, 1932
Великобритания (Шотландия)						
Разные почвы на кристаллических породах и др. (8)	$7 \cdot 10^{-4}$ – $2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$ – $3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	3,3	Mitchell, 1945
Разные почвы на кристаллических породах и др. (2)	—	—	$3,9 \cdot 10^{-4}$ – $1,6 \cdot 10^{-3}$	—	—	Patterson, 1938
То же (8)	—	—	$0,8 \cdot 10^{-4}$ – $5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	—	Cornier Smith, 1938
» » (5)	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ – $1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	—	Stewart, 1941
» » (10)	—	—	$3 \cdot 10^{-3}$ – $1,4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	—	Davidson, Mitchell, 1940
» » (151)	$5 \cdot 10^{-4}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	—	Swaine, 1955
Австралия						
Разные почвы	$0-3,9 \cdot 10^{-3}$	—	$0-3,9 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	—	Dumaresq, 1943
Почвы на известняках	—	—	$9 \cdot 10^{-5}$ – $6 \cdot 10^{-4}$	Около $2 \cdot 10^{-4}$	—	Rigg, 1940
Испания						
Разные почвы (77)	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$	—	—	Около 10^{-2} (?)	—	Dean Guelbenzu, 1944, 1951
» » (100)	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—	Burriel, Gallego, 1952

Таблица 99 (окончание)

Почвы	Пределы содержания Ni	Среднее	Пределы содержания Co	Среднее	Отношение Ni : Co	Автор
Франция						
Разные почвы (28) и др. (4)			$3 \cdot 10^{-5}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	4,9	Bertrand, Mokrgantz, 1922
Германия						
Почвы и материнские породы (14)	$2 \cdot 10^{-3}$ – $1,7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	Schreckenthal, 1927
Дания						
Разные почвы	—	—	$0,1 \cdot 10^{-4}$ – $1,5 \cdot 10^{-4}?$	$6 \cdot 10^{-5}?$	—	Harvey, 1937; Huderwood, Harvey, 1938
Пакистан						
Разные почвы (25)	—	—	$6 \cdot 10^{-4}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	Ahmad, Sharit, 1953
Япония						
Разные почвы	—	$(2 \cdot 10^{-3})$	—	—	—	Hirai Takagi, 1937
»	$3 \cdot 10^{-4}$ – $2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	Shiga и др., 1952
Швеция						
Разные почвы (30)	—	—	$6 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	—	Ekman и др., 1952
» (8)	$5 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	—	Lundegårdh, 1949
Гавайские острова						
Разные почвы (80)	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	—	Fujimoto, Sherman, 1950

Почвы Русской равнины по содержанию Ni и Co напоминают почвы, развитые на гранитах, сланцах, глинах. Среди них почвы черноземов наиболее богаты Ni и Co. Почвы Аджарии на основных породах уже показывают повышение содержания Ni и Co. Подзолистые и кислые торфяные почвы в пределах Русской равнины содержат минимальное количество Ni и Co. Исключение представляют почвы, расположенные вдоль восточного склона Урала. По-видимому, торфяные (кислые) почвы благоприятствуют выносу Ni и Co. Известные нам определения торфяных почв (например Кидсон (Kidson) из Новой Зеландии) показывают минимальное количество Co. Добавим, что в почвах на известняках Co концентрируется в terra rossa. Так, например, Ригг (Rigg) нашел в породе (известняк) $2 \cdot 10^{-50}$ Co, а в terra rossa — $2,6 \cdot 10^{-30}$. Все почвы, о которых мы сейчас говорим, имеют отношение Ni : Co ≈ 4 , характерное для всей биосферы. Исключительные количества Ni и Co наблюдаются в почвах на уральских серпентинитах и на месторождениях железоникельсиликатных руд Урала. Аналогичное явление происходит в этих условиях и в других странах.

Во всех этих почвах отношение Ni : Co $\approx 10-20$ указывает, таким образом, на их генезис. Если исключить эти богатые никелем почвы и обратиться лишь к содержанию никеля и кобальта в обычных почвах Европы, США и других стран, то на основании около 500 определений никеля и тысячи определений кобальта можно считать, что среднее содержание никеля в почвах составляет около $4 \cdot 10^{-30}$, а кобальта около $3 \cdot 10^{-40}$ (табл. 99).

Многочисленные данные по содержанию кобальта в солянокислых вытяжках почв также указывают, что минимальное количество кобальта извлекается из легких дерновоподзолистых, песчаных, болотных и других аналогичных почв (см., например, данные для почв Латвии, Эстонии). Максимум кобальта извлекается в кислые растворы из суглинистых и буроземных почв, черноземов и т. д.

Никель и кобальт по вертикальному распределению повторяют распределение железа; максимуму железа отвечает максимальное содержание кобальта.

Никеля и кобальта, как правило, больше всего в породе, подпочве, особенно в областях распространения основных и ультраосновных пород. На это обратили внимание и другие авторы (например Слайтер, Робинсон) для американских и иных почв. Мы должны отметить некоторую зависимость концентрации никеля и кобальта от увеличения в почвах гумуса, т. е. некоторое повышение содержания никеля и кобальта в гумусированном верхнем горизонте почв. Гольдшmidt находил в минеральных почвах около $2,0 \cdot 10^{-30}$ Ni, а в золе гумуса той же почвы около $1 \cdot 10^{-20}$ Ni. Для подзолистых почв отмечается некоторое обогащение горизонта вмывания, особенно при образовании в почвах ортштейнового горизонта (подзолистых и серых лесных).

Почвы с железными конкрециями всегда содержат большее количество Ni (и Co). Приведем разрез почвы [из Нигерии (Кидсон)] с железными конкрециями:

Глубина, см	% Co
0–13	$1,3 \cdot 10^{-3}$
25–33 (конкреции).....	$1,1 \cdot 10^{-2}$
41–59 (глина).....	$6,3 \cdot 10^{-4}$

Кислая почва и pH заметно уменьшаются к породе.

Как мы уже отмечали, в процессе соосаждения никеля вместе с Fe^{3+} (а подвижны лишь ионы Ni^{2+} , подобно Fe^{2+}) происходит известное обогащение железных конкреций или ортштейнового горизонта (железорудных месторождений никеля) и отделение от кобальта, который, в свою очередь, более селективно соосаждается с гидроокисями Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Заметим, наконец, что существование почв с различным содержанием нике-

ля и кобальта создало своеобразные области — биогеохимические провинции, — например, с высоким содержанием никеля (на серпентинитах), где растительный и животный мир подвергается воздействию концентрированных растворов никеля. Растения (семена!) с этих почв показывают высокую концентрацию никеля. Помимо того, известны растения, подвергающиеся в этих условиях стойкой изменчивости. Причины ее не ясны.

Мы изучали с этой точки зрения растительность в районе Кемперсайского месторождения*. Были также обнаружены области с недостатком: никеля и особенно кобальта в почвах, в результате чего животные (коровы и овцы) в Новой Зеландии, Австралии (Новом Южном Уэльсе), Африке (Кении), в Англии, США, Канаде и у нас в Латвии, Эстонии и в ряде других мест в зоне подзолистых почв страдали специфической анемией, носящей эндемический характер. Вероятно, это явление имеет еще более широкий характер и требует изучения.

13. МЕДЬ, ЦИНК И КАДМИЙ В ПОЧВАХ

МЕДЬ

Граниты, гнейсы и другие кислые породы, а также сланцы и песчаники содержат в среднем около 10^{-2} – $10^{-3}\%$ меди, тогда как содержание ее в основных породах около $2 \cdot 10^{-2}\%$. Отсюда ясно, что в зависимости от характера пород и почвы на них различаются по содержанию меди, в чем мы ниже убедимся. Более мощными источниками меди в почвах нередко являются медистые песчаники и месторождения медных руд — малахита, халькопирита и др.

В настоящее время появились новые источники меди в почве городов и сел: дымы медеплавильных заводов и многочисленных содержащие Cu инсектофунгициды, вносимые в больших количествах в землю под виноградики и другие культуры. Оба источника, как доказано, заметно обогащают почвы медью. В дальнейшем мы не будем касаться этого вопроса, имеющего все же частный характер, так как ему посвящена значительная специальная литература. Благодаря тому, что биохимическая роль меди была известна еще с начала XIX в., на протяжении последнего столетия неоднократно указывалось на содержание меди как в почвах, так и в растениях.

Биологическая роль меди исключительна: она входит в кровяной пигмент низших животных (гемоцианин), в гематокуприн крови высших животных и в другие порфирины животного царства (цитохром, турацин и др.), с обменом которых связан и медный обмен у животных. Содержание меди в среде, в почве оказалось лимитирующим фактором развития многих организмов. Но к химии меди в почвах вновь вернулись в наше время, когда стало ясно, что недостаток меди вызывает заболевания растений, прежде всего злаков (так называемая «болезнь обработки», недозревание зерен), а также заболевания животных особой формой анемии (известной в разных странах под разными названиями) и даже человека.

С другой стороны, мы не можем не отметить случаи своеобразного изменения некоторых видов растений на почвах, исключительно богатых медью.

Почвы Хибин. Содержание меди во всем профиле этих почв невысокое. В горизонте A_0 содержится значительное количество грубых остатков растительности, но медь практически не накапливается. Корреляции с органическим веществом нет. Исключение составляет горизонт A_0 торфяно-глеевой почвы с явным, но небольшим накоплением меди. Горизонт A_2 (разрез № 44) указывает на значительный вынос отсу-

* Была обнаружена морфологическая изменчивость у *Anemone patens*, *Arthemisia*, *Pulsatilla patens* и особенно *Linosyris villosa* и др.

да меди. Горизонт В этой же почвы (разрез № 42) по содержанию меди приближается к наиболее богатому горизонту С. Таким образом, медь из почвообразующих пород Хибин под влиянием почвенных процессов извлекается и выносится, не накапливаясь. Этому процессу, по-видимому, способствует кислая реакция почв (табл. 100).

Подзолистые почвы. Содержание меди в этих почвах (среднее) $2 \cdot 10^{-3}$ и ниже. Как правило (разрезы № 35, 46 и др.), подстилающие материнские породы несколько богаче медью.

Таблица 100
Содержание меди в почвах тундры
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Cu	Углерод органический	Автор
42	Почвы горной тундры	A ₁ A ₀	$8 \cdot 10^{-4}$	17,8	Виноградов, 1940
		В	$2 \cdot 10^{-3}$	5,48	
		С	$3 \cdot 10^{-3}$	2,50	
44	Подзолисто-гумусиллювиальная	A ₀ A ₁			
		A ₂	Около $2 \cdot 10^{-4}$	38,0	
		В	$8 \cdot 10^{-4}$	11,1	
		С	$1 \cdot 10^{-3}$	2,5	
43	Торфяно-глеевая	A ₀	$2 \cdot 10^{-3}$	10,29	Малюга, 1946
		A ₁	$8 \cdot 10^{-4}$	24,8	
		В	Около $5 \cdot 10^{-4}$	6,06	
	То же	A ₀	$2,3 \cdot 10^{-3}$	—	
		A ₁	$1,1 \cdot 10^{-3}$	—	
		В	$1,3 \cdot 10^{-3}$		

Гумусовый горизонт A₀ концентрирует медь, однако не выше ее содержания в материнской породе. Можно отметить потерю меди горизонтом A₂ (элювиальный, разрез № 38 и др.). Это особенно резко проявлялось в дерново-подзолистых почвах, анализированных Ивановым. В нашем случае горизонт В, как правило, содержал те же количества меди, что и нижележащий горизонт С. Данные еще единичны, чтобы утверждать, что горизонт В (горизонт вымывания) подзолистых почв накапливает значительное количество меди, хотя это и не исключено (табл. 101), исходя из существа подзолообразовательного процесса.

Интересно отметить большое содержание меди, а также, как мы видели, железа и хрома в подзолистой почве (разрез № 37) на ленточных глинах по сравнению с такой же почвой (разрез № 38) на валунах.

Серые лесные почвы. Отмечается тенденция некоторого накопления меди в горизонте A₀—A₁ (табл. 102). Содержание ее в этих горизонтах также несколько выше, чем в породе.

Черноземы. Если в подзолистых и лесных почвах можно отметить лишь тенденцию к увеличению содержания меди в верхних, содержащих гумус горизонтах, то в черноземах это видно отчетливо. Содержание меди в черноземах в общем повторяет ход кривой содержания гумуса. С убыванием его убывает и содержание меди. В подпочве (горизонт С) черноземов из разных мест содержание меди различно (табл. 103), в зависимости от характера породы.

Таблица 101
Содержание меди в подзолистых почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание Cu	Углерод органический	Автор
35	Среднеподзолистая суглинистая легкая	A ₁ —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,89	Виноградов, 1940
		B ₁ —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	
		B ₂ —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	
		C —	$2,0 \cdot 10^{-4}$	—	
46	Суглинистая оподзоленная, Москва	A ₀ —	$8,0 \cdot 10^{-4}$	—	Малюга, 1946
		A ₁ —	$5,5 \cdot 10^{-4}$	—	
		B —	$6,4 \cdot 10^{-4}$	—	
		C —	$6,8 \cdot 10^{-4}$	—	
37	Подзолистая на ленточных глинах	A ₁ —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,60	Виноградов, 1940
		A ₂ —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,13	
		B —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,10	
38	Подзолистая на валунах	A ₁ —	$6,0 \cdot 10^{-4}$	2,65	
		A ₂ —	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,07	
		B —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	
252	Дерново-среднеподзолистая-на буром пылеватом суглинке, Омская обл.	A ₀ (0–4)	$3,3 \cdot 10^{-3}$	—	Иванов, 1950
		A ₁ (4–10)	$3,1 \cdot 10^{-3}$	—	
		A ₂ (14–19)	$1,8 \cdot 10^{-3}$	—	
		B (30–35)	$6,5 \cdot 10^{-3}$	—	
		BC (60–70)	$1,3 \cdot 10^{-3}$	—	
		C (110–120)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	—	

Таблица 101 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Содержание Cu	Углерод органический	Автор
35	Дерново- сильноподзолистая на тяжелом суглинке, Московская обл.	A ₀ (0–5)	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	
		A ₁ (5–7)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		A ₂ (7–17)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		A ₂ (17–27)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		A ₂ B (27–35)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B ₁ (35–45)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B ₁ (45–52)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		B ₂ (52–62)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		B ₂ (62–72)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		C ₁ (75–85)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		C ₁ (95–105)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		C ₂ (140–150)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
2	Дерново- сильноподзо- листая, легкосуглини- стая на безвалунном суглинке, Ярославская обл.	A ₀ (0–3)	$5,0 \cdot 10^{-4}$		
		A ₁ (3–4)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		A ₂ (4–10)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		A ₂ (10–20)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		A ₂ (20–30)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		A ₂ B (30–40)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		B ₁ (40–50)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		B ₂ (20–80)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		
		C (100–120)	$3,0 \cdot 10^{-4}$		

Таблица 102
Содержание меди в серых лесных почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт и глубина взятия пробы, см.	Содержание Cu	Углерод органический	Автор
2	Выщелоченная серая лесная	A ₀ —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,73	Виноградов, 1940
		A ₁ —	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,0	
		B —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,49	
		C —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,03	
		D —	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	
	То же	A ₀ —	$1,2 \cdot 10^{-3}$	—	Малюга, 1944
		A ₁ —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	
		B —	$9,4 \cdot 10^{-4}$	—	
		C —	$8,4 \cdot 10^{-4}$	—	
		D —	$7,6 \cdot 10^{-4}$	—	
22	Серая лесная (лес — дуб, орешник, клен)	A —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	
		B —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	
		C —	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	
23	Бурая лесная	A —	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1,46	Виноградов, 1940
		B —	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,16	
15	Серая лесная тяжело суглинистая на сильно опесчаненном лёссовидном суглинке, Курская обл.	A ₁ (0–10)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	Иванов, 1950
		A ₂ (10–20)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B ₁ (30–40)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B ₂ (70–80)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B ₂ (90–100)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B ₂ (120–130)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B ₃ K (140–150)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B ₃ K (170–180)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		C (200–210)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
144	Серая лесная на желто-буром тяжелом лёссовидн. суглинке	A (0–11)	$3,9 \cdot 10^{-3}$	—	
		A (19–30)	$3,7 \cdot 10^{-3}$	—	
		B (50–55)	$1,8 \cdot 10^{-3}$	—	
		C (210–250)	$1,7 \cdot 10^{-3}$	—	

К а ш т а н о в ы е п о ч в ы содержат почти одинаковое количество меди во всех горизонтах, пропорционально содержанию органического вещества. Содержание меди убывает к горизонту С (табл. 104).

С е р о з е м ы . Та же тенденция убывания меди к нижним горизонтам пропорционально содержанию в них органического вещества (табл. 105).

К р а с н о з е м ы и д р у г и е п о ч в ы К а в к а з а . Почвы Кавказа — красноземы (разрезы № 32, 34), желтоземы — и подзолистые почвы Талыша развиты на основных породах и поэтому имеют наибольшее содержание меди из всех выше рассмотренных нами почв Русской равнины. Для красноземов и желтоземов отмечается гомогенное распределение меди по всем горизонтам почв и некоторое увеличение ее в горизонте А. При процессах сильного оподзоливания содержание меди в горизонте А — В заметно уменьшается по сравнению с содержанием в материнской породе. Это указывает на потерю меди горизонтами А — В (см. сильноподзолистые глинистые почвы Талыша) (табл. 106).

Таблица 103
Содержание меди в черноземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт и глубина взятия пробы, см.	Содержание Cu	Углерод органический	Автор
3	Глинистый обыкновенный	A ₁ —	$2,0 \cdot 10^{-3}$	6,30	Виноградов, 1940
		A ₂ —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,15	
		B —	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,82	
		C —	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,13	
	То же	A ₁ —	$1,7 \cdot 10^{-3}$	—	Малюга, 1944
		A ₂ —	$1,2 \cdot 10^{-3}$	—	
		B —	$1,9 \cdot 10^{-3}$	—	
		C —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	
5	Суглинистый	A —	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	Виноградов, 1940
		B —	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	
9	Приазовский	A —	$2,0 \cdot 10^{-3}$	3,27	
		A ₂ —	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,18	
		B —	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,21	
		C —	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,14	
	То же	A —	$2,3 \cdot 10^{-3}$	—	Малюга, 1944
		A ₂ —	$1,3 \cdot 10^{-3}$	—	
		B —	$1,7 \cdot 10^{-3}$	—	

Таблица 103 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт и глубина взятия пробы, см.	Содержание Cu	Углерод органический	Автор
		C —	$1,7 \cdot 10^{-3}$	—	
39	Чернозем выщелоченный	A —	$8,0 \cdot 10^{-3}$	—	Виноградов, 1940
		B —	$8,0 \cdot 10^{-4}$	—	
63	Чернозем обыкновенный тяжелосуглинистый на лёссовидном суглинке, Каменная степь	A ₁ (0–10)	$2,8 \cdot 10^{-3}$	—	Иванов, 1950
		A ₁ (20–30)	$2,6 \cdot 10^{-3}$	—	
		A ₁ (40–50)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	—	
		П (60–70)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	—	
		K (80–90)	$1,3 \cdot 10^{-3}$	—	
		K (107–110)	$8,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		K (130–140)	$8,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		K (160–170)	$8,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		K (180–190)	$8,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		C (180–190)	$8,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		C (200–210)	$6,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		(240–250)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		(310–320)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		(410–420)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		(490–500)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
2	Чернозем мощный тучный глинистый на лёссовидном суглинке, Курский черноземный заповедник	A ₁ (0–10)	$5,6 \cdot 10^{-3}$	—	
		A ₁ (40–50)	$6,1 \cdot 10^{-3}$	—	
		П (90–100)	$3,1 \cdot 10^{-3}$	—	
		K (120–130)	$2,1 \cdot 10^{-3}$	—	
		K (170–180)	$3,5 \cdot 10^{-3}$	—	
		K (190–200)	$2,6 \cdot 10^{-3}$	—	
		K (230–240)	$1,6 \cdot 10^{-3}$	—	
		C (250–260)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		C (280–290)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		C (350–360)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	

Таблица 104
Содержание меди в каштановых почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт и глубина взятия проб, см.	Содержание Cu	Углерод органический	Автор
	Светло-каштановые	A —	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1.84	Виноградов, 1940
		B —	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Следы	
		C —	$2,0 \cdot 10^{-3}$	»	
		D —	$2,0 \cdot 10^{-3}$	»	
	То же		$1,4 \cdot 10^{-3}$	—	} Малюга, 1944
			$1,3 \cdot 10^{-3}$	—	
			$1,3 \cdot 10^{-3}$	—	
			$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	
36	Темно-каштановая суглинистая на буром лёссовидном суглинке. Сталинградская обл.	A ₁ (0–18)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	—	Иванов, 1950
		AB (25–35)	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	
		BC _k (40–50)	$6,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		C _k (80–90)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
83	Светло-каштановая суглинистая на лёссовидном суглинке, Сталинградская обл.	A ₁ (1–13)	$9,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B (25–30)	$6,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		C _k (55–65)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		C _{типс} (80–90)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		C (115–125)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	

Таблица 105
Содержание меди в сероземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт и глубина взятия пробы, см.	Содержание Cu	Углерод органический	Автор
19	Сероземы пустыни	A —	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,32	Виноградов, 1940
		B —	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,03	
		C —	$2,0 \cdot 10^{-3}$	—	

Таблица 105 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт и глубина взятия пробы, см.	Содержание Cu	Углерод органический	Автор
	То же	A —	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B —	$8,4 \cdot 10^{-4}$	—	
		C —	$1,2 \cdot 10^{-3}$	—	
16	Столбчатый солонец	A —	$2,1 \cdot 10^{-3}$	—	Малюга, 1944
			$2,3 \cdot 10^{-3}$	—	
			$2,6 \cdot 10^{-3}$	—	
19	Типичный серозем на лёссе, район Чимкента	A (0–10)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	—	Иванов, 1950
		A (10–20)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	—	
		B (22–32)	$8,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B (36–46)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B (55–65)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B (70–80)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		C (90–100)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	
28	Светлый серозем солонцеватый, Туркмения, район Каакха	A (0–5)	$8,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		A (7–17)	$6,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B (19–29)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B (35–45)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		B (55–65)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	
		C (120–130)	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	

Таблица 106
Содержание меди в красноземах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт и глубина взятия пробы, см.	Содержание Cu	Углерод органический	Автор
32	Краснозем	A —	$Ок 1 \cdot 10^{-2}$	1,63	Виноградов, 1940
		B —	$» 5 \cdot 10^{-3}$		
		C —	$» 2 \cdot 10^{-2}$	1,01	

Таблица 106 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт и глубина взятия пробы, см.	Содержание Cu	Углерод органический	Автор
	То же	A —	$2,7 \cdot 10^{-2}$		
		B —	$1,1 \cdot 10^{-2}$		Малюга, 1944
		C —	$1,7 \cdot 10^{-2}$		
34	Краснозем	A —	$3,0 \cdot 10^{-3}$	10,8	Виноградов, 1940
		B —	$5,0 \cdot 10^{-3}$		
	Краснозем Аджарии		$1,4 \cdot 10^{-2}$		Иванов, 1939
			$1,33 \cdot 10^{-2}$		
			$1,33 \cdot 10^{-2}$		
			$1,23 \cdot 10^{-2}$		
			$1,32 \cdot 10^{-2}$		
24а	Краснозем на лабрадор-авгитовом порфирите,	0–10	$6,4 \cdot 10^{-3}$		Иванов, 1946
		10–24	$6,9 \cdot 10^{-3}$		
	Батумский ботанический сад	30–35	$5,3 \cdot 10^{-3}$		
		50–55	$6,8 \cdot 10^{-3}$		
		105–110	$6,2 \cdot 10^{-3}$		
		125–130	$5,1 \cdot 10^{-3}$		
		0–5	$6,6 \cdot 10^{-3}$		
4	То же	14–19	$7,3 \cdot 10^{-3}$		
		42–48	$6,8 \cdot 10^{-3}$		
		67–73	$6,8 \cdot 10^{-3}$		
		103–108	$5,4 \cdot 10^{-3}$		
		185–190	$5,3 \cdot 10^{-3}$		
17	Красноземная на галечнике, Апасеули	0–5	$5,0 \cdot 10^{-3}$		
		18–26	$5,2 \cdot 10^{-3}$		
		26–36	$6,4 \cdot 10^{-3}$		
		36–46	$6,4 \cdot 10^{-3}$		
		52–62	$7,7 \cdot 10^{-3}$		
		72–81	$7,9 \cdot 10^{-3}$		
		97–107	$7,9 \cdot 10^{-3}$		

Таблица 107
Содержание меди в торфяно-болотных почвах СССР
(в % на сухую почву)

Почвы	Почвенный горизонт	Местонахождение	Содержание
Торфяная (торф)	A	Ст. Талька, БССР, пастбищное поле	$5 \cdot 10^{-4}$
	B	То же	$5 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$5 \cdot 10^{-4}$
То же	A	Ст. Жодико, БССР, опытное поле	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	B	То же	$3 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$2,5 \cdot 10^{-4}$
» »	A	» »	$5 \cdot 10^{-4}$
	B	» »	$5 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$5 \cdot 10^{-4}$
» »	A	» »	$5 \cdot 10^{-4}$
	B	» »	$5 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$3 \cdot 10^{-4}$
» »	A	Ст. Талька, БССР, (неосушенное болото)	$4 \cdot 10^{-4}$
	B	То же	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$3 \cdot 10^{-4}$
» »	A	Минская центр. болотн. база Ин-та болотн. хоз.	—
	B	То же	$8 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$8 \cdot 10^{-4}$
» »	A	Ст. Василевичи, «Ведрия», неосвоенное болото	Следы
	B	То же	$6 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$4 \cdot 10^{-4}$
Песчаная	A	» »	—
	B	» »	$5 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Торфяная	A	Ст. Быхово, «Воронино», опытное поле	$8 \cdot 10^{-4}$
	B	То же	$5 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$7 \cdot 10^{-4}$

Таблица 107 (продолжение)

Почвы	Почвенный горизонт	Местонахождение	Содержание
»	A	Рудянский район, БССР, осушенное болото	$2 \cdot 10^{-4}$
	B	То же	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$2 \cdot 10^{-4}$
»	A	Бардиловка, ур. «Плянтовка», БССР, низинное болото	$8 \cdot 10^{-4}$
	B	То же	$7,5 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	Следы
»	A	Любань, совхоз	$4 \cdot 10^{-4}$
	B	То же	—
	C	» »	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Песчаная	A	» »	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	B	» »	$5 \cdot 10^{-4}$
	G	» »	$5 \cdot 10^{-4}$
Торфяная (торф)	A	Ст. Электропередача, Моск. обл, «Белый мох»	$4 \cdot 10^{-4}$
	B	То же	$3 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$4 \cdot 10^{-4}$
Торфяная (торф)	A	Ст. Брасово, Орловск. обл., в 1.5 км	$5 \cdot 10^{-4}$
	B	То же	$5 \cdot 10^{-4}$
	C	» »	$1 \cdot 10^{-3}$
То же		Черниговская обл., болото, до 20 см	$5 \cdot 10^{-4}$
» »		То же, окраина болота	$8 \cdot 10^{-4}$
» »		Курская обл., южн. торфяное болото «Плоское», до 20 см	$1,5 \cdot 10^{-3}$
» »		То же, окраина	$2 \cdot 10^{-3}$
» »		Хибины, ВИР, сфагн. болото	$2 \cdot 10^{-4}$
» »		То же, осоково-трихофоровое болото	$8 \cdot 10^{-4}$
» »		Яросл. обл., совхоз «Лужки»	$1 \cdot 10^{-3}$
» »		То же, сильно деградир. пылевидная суглинистая разность	$3 \cdot 10^{-3}$
» »		Полтавская обл., Сульский болотный пункт	$2,5 \cdot 10^{-4}$
» »		То же, окраина болота	$8 \cdot 10^{-4}$

Таблица 107 (окончание)

Почвы	Почвенный горизонт	Местонахождение	Содержание
» »		Молотовская обл., болото «Красава»	$8 \cdot 10^{-4}$
» »		То же, окраина болота	$1 \cdot 10^{-3}$
» »		Новгородская обл., опытное болотное поле	Следы
» »		Западная Сибирь, опытная станция тростниковое болото	»
» »		То же, окраина болота, черноземовидные почвы	$1 \cdot 10^{-3}$
» »	A	Ст. Талька, поле, удобрненное огарками	$5 \cdot 10^{-4}$
» »	A	То же, осушенное болото	$5 \cdot 10^{-4}$
» »	A	Центр. болотн. ст. БССР, старопахан. поле	$5 \cdot 10^{-4}$
» »	A	Ст. Быхово, поле, удобрненное огарками	$5 \cdot 10^{-4}$
» »	A	Рудянский р-н, БССР, неосвоенное болото	$1 \cdot 10^{-3}$
» »	A	Минская обл., Минская центр. болотн. база, болото, удобрненное огарками	$8 \cdot 10^{-4}$
» »	A	То же	$5 \cdot 10^{-4}$

Содержание меди в торфяных почвах

Интерес к вопросам нахождения и распределения меди в торфяных и болотных почвах возник в связи с массовыми эндемическими заболеваниями скота и растительности (злаков), наблюдавшимися на этих почвах. Злаки на этих почвах не вызревают*. Животные страдают специфической анемией. Внесение меди в эти почвы, как правило, устраняет недостаток ее и прекращает заболевание злаков и животных. Так называемая болезнь обработки у злаков распространена в пределах подзолистых болотно-торфяных и песчаных почв севера Германии, в Дании (среди верещатников), Швеции, Польше, в Эстонии и Белоруссии. Это же заболевание злаков известно во Флориде и в других местах.

Нами были исследованы на Си главным образом почвы БССР, для которых отмечалось невызревание злаков (табл. 107).

Для сравнения приводим данные для подобных же почв других стран, где распространены болезни злаков (табл. 108).

* Это так называемая болезнь обработки или белая чума. В разных странах она известна под разными названиями и появляется тогда, когда Си меньше $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Таблица 108
Среднее содержание меди в торфяно-болотных почвах разных стран
(в %)

Почвы	Содержание Cu	Автор
С С С Р		
Торфяно-болотные почвы (74)	$6 \cdot 10^{-4}$	Виноградов, 1941
То же (III)	$7,9 \cdot 10^{-4}$	Иванов, 1950
Г е р м а н и я		
Торфяно-болотные почвы (3)	$3,3 \cdot 10^{-4}$	Hoffmann, 1941
С Ш А		
Флорида		
Торфяно-болотные почвы (4)	$2,1 \cdot 10^{-3}$	Bryan, Becker, 1935

Содержание меди в торфяниках и в пределах названных выше областей распространения болезни злаков, как правило, низкое. Однако в некоторых болотных торфяных почвах находится обычное или даже высокое содержание меди (см., например, более высокое содержание меди в торфяно-болотных почвах болот «Плоское», «Лужки» Куденского района БССР и др.).

Мы наблюдали, как правило, некоторое повышение содержания меди в окраинах болотных почв, в минеральной почве, иле, по сравнению с торфами. Имея в виду, что торфяно-болотная почва содержала иногда до 50% органического вещества, содержание меди на зольный остаток несколько выше, чем для обычных почв. Некоторое повышение содержания меди отмечается в верхнем горизонте А торфяно-болотных почв. Почвы эти имеют кислую реакцию. Торфяные почвы, по-видимому, могут, с одной стороны, фиксировать медь, а с другой — их кислая реакция способствует выносу меди из этих почв. Слабые растворы меди, пропущенные через слой гумусовой почвы, сорбируются. Характер соединения между гумусом и медью неизвестен. Известно, что для «исправления» торфяно-болотных почв и вообще тяжелых глинистых почв требуется значительно больше меди, чем для легких почв. Поэтому можно считать, что для подвижности меди в торфяных почвах имеет значение их реакция, а также, безусловно, характер или степень разрушения (гумификации) растительных остатков, которые и определяют фиксацию или вынос меди. Возможно и вероятно, что медь в этих почвах частично находится в органических соединениях, не доступных растениям. Поэтому недостаточность меди на торфяно-болотных почвах определяется не только абсолютным содержанием ее, но и характером фиксации меди торфом, органическим веществом этих почв, при котором медь становится, по-видимому, недоступной. Об этом мы скажем ниже. Пониженное содержание меди в торфяно-болотных и песчаных почвах (в районах болезни обработки злаков, или *saltsick*) нашли многие авторы — см. Брейен (Bryan) и Бекер (Becker), Думареск (Dumaresq)*.

Возможно, что содержание Cu в разных типах торфяно-болотных почв различно.

* В этом отношении обращают внимание огромные болотные массивы Сибири — Васюганское, Тарманское и др.

Почвы на богатых медью породах

Известно, что растения и почвы на медных месторождениях (медистые песчаники, малахит, сульфиды) исключительно богаты. Однако систематических исследований по рассеянию меди вокруг этих месторождений не было сделано.

В настоящее время мы имеем примеры изучения рассеяния меди в областях распространения вдоль западного склона Урала, так называемые полосы пермских песчаников; далее, в Норвегии Фохт (Vogt) и Берг (Bergh) и другие исследовали область Росс; Прат (Prat) и Комарек (Komarek) — чешские медистые руды (долина Пески-Спанья вблизи Баньска Быстрица в Словакии); Уоррен (Warren) и Гоуатсон (Hawatson) приводят данные для ряда мест США и т. д. По некоторым данным можно предполагать, что на территориях, где известны многочисленные медные месторождения, почвы на огромных пространствах имеют повышенное содержание меди, например, в Японии.

Содержание меди в почвах в пределах месторождения достигает обычно десятых долей процента и быстро спадает к его краям (табл. 109).

Таблица 109
Содержание меди в почвах над месторождениями меди
(в %)

Почвы	Среднее содержание Cu	Автор
С С С Р		
Красно-бурые глинистые степные почвы (охр. миоцен. глина); Урал, район Актюбинска (Челекта и др.)	$1,1 \cdot 10^{-2}$	Малюга, 1946
Бурые глинистые степные почвы (на серпентинитах); Урал, район Халилово	$2,5 \cdot 10^{-2}$	» »
На пермских медистых песчаниках	$1 \cdot 10^{-1}$	Виноградов, 1940
Г е р м а н и я		
Медные месторождения	$1,20 \cdot 10^{-2}$	Stolze, 1936
» »	$3,9 \cdot 10^{-1}$	Léhmman, 1896
В е н г р и я		
Медные месторождения	$7 \cdot 10^{-2}$	Vedrödi, 1894
Ч е х о с л о в а к и я		
Баньска Быстрица	1–39	Prat, Komarek, 1935
Н о р в е г и я		
Рудники Росс	$2 \cdot 10^{-2}$	Vogt, Bergh, 1947
С Ш А		
Аризона, медные месторождения	$2 \cdot 10^{-1}$	Huff, 1951

Следует отметить, что на подобных почвах растут не все виды растений; происходит отбор. Для некоторых видов отмечается физиологическая изменчивость, образование меднотойких рас, способных переносить большие количества меди.

Форма состояния меди

Подобно другим тяжелым металлам, медь в почвах находится в виде водорастворимых солей, обменнопоглощенных ионов меди, связанной с органическим веществом, и, наконец, в решетке неразрушенных алюмосиликатов и других минералов почв.

Очень вероятно, что главная часть водорастворимых солей меди связана с органическими кислотами — щавелевой, лимонной и другими, образуя легко растворимые комплексные соединения. Известны комплексы Cu с NH_4^+ , аминами и т.д.

Что касается водорастворимой меди, то в обычных почвах эта часть составляет меньше $1 \cdot 10^{-5}\%$, т.е. меньше 1% всей Cu , находящейся в почвах. Отмечалось, что летом из почв извлекается несколько больше Cu , чем осенью, что, очевидно, связано с дренажем почв, так как было доказано, что дренаж увеличивает потерю Cu в почвах. На потерю с водными растворами влияет температура: чем выше температура почв, тем больше теряется Cu . В почвенных растворах и воде рек содержание растворенной Cu около $n \cdot 10^{-6}\%$. Особенно мало водорастворимой меди в кислых почвах, так как она, вероятно, до $\text{pH} \sim 4.5$ легко переходит в растворы. При pH выше 4,5 возможно появление $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а также нейтральных солей Cu^{2+} и, может быть, Cu с PO_4^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} и т.д., которые при этих условиях мало подвижны и фиксируют Cu в почве. Значительно легче и больше извлекается Cu из почв в кислые вытяжки (HCl , HNO_3 и др.). Вероятно, умеренно кислыми растворами извлекается всего несколько процентов меди от всего количества, находящегося в почвах — см., например, многочисленные опыты Стинбирга (Steenbjerg) и др. При этом извлекается и медь адсорбированная на почвенном поглощающем комплексе. Количество обменносорбированной Cu^{2+} и Cu^+ находится в зависимости от количества тонкой фракции в почве.

Лукас (Lucas) показал при этом, что минимальная сорбция Cu^{2+} почвами при прочих равных условиях наблюдается в зоне низших значений pH . Мы можем сказать, что в кислых почвах с малым содержанием тонкой фракции и, наконец, с большим количеством органических веществ содержание сорбционнообменной меди наименьшее; при этом существенное значение имеет содержание органического вещества. Известно, что Cu дает с гуминами более прочные соединения, чем какой-либо другой металл.

Однако характер этих соединений зависит от свойств органического вещества. Гумус, особенно кислый торф, фиксирует Cu , и она не извлекается водой и становится недоступной для растений. Но, с другой стороны, внесение в почву свежих остатков растений, как показал Гарвиц (Harwitz), увеличивает растворимость меди в разных растворителях. Мы не знаем, какие соединения образует медь с органическим веществом торфа.

Вспомним, что именно с почвами, обладающими большим количеством органического вещества, с кислыми почвами, связаны недостаточность (недоступность) меди для растений и появление у них заболеваний (болезнь обработки).

Антипов-Каратаев изучал обменную сорбцию Cu на разных почвах и показал также необратимую сорбцию Cu , особенно сильно гумусированными почвами*.

Таким образом, Cu лишь частично находится в обменнопоглощенном состоянии, а частично прочно связана (сильнее, чем Ca и Mg) органическим веществом, причем становится неподвижной и, по-видимому, недоступной растениям.

Наконец, необходимо сказать о фиксации или поглощении Cu микроорганизмами почвы. Многие микроорганизмы чувствительно относятся к Cu^{2+} , и поэтому количество Cu в почве можно оценивать, как предложил Мульдер (Mulder), по скорости размножения их на той или иной почве — посредством так называемой биологической пробы.

* Из коллоидов почв наиболее сильно связывают Cu монтмориллонитовые глины.

Таблица 110
Содержание меди в почвах* разных стран
(в %)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор	Примечание
С С С Р				
Основные зональные почвы Русской равнины (55)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Виноградов, 1940	
То же (33)	$5 \cdot 10^{-4}$ – $1,7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Малюга, 1944	
Разные почвы (292)	$3 \cdot 10^{-4}$ – $7,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Иванов, 1939; 1950	
Почвы Латвии (10)	$1,6 \cdot 10^{-4}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	Пейве и др., 1953	
С Ш А				
Разные почвы (51)	$1 \cdot 10^{-4}$ – $3,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Slater, Holmes a. Byers, 1937	В местах с низким содержанием
Почвы полуострова Флорида (72)	$1 \cdot 10^{-4}$ – $8 \cdot 10^{-2}$	Около $1 \cdot 10^{-3}$	Rogers, Gall, Gaddum a. Barnette, 1939	
Юта (47)	$3,9 \cdot 10^{-4}$ – $5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Greves a. Andersen, 1936	
Почвы Флориды (80) (преимуществ. песчаные)	$2 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	Bryan a. Becker, 1934	
Орегон (16)	$1,2 \cdot 10^{-4}$ – $3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Jones a. Hatch, 1937	
Разные штаты (34)	$1 \cdot 10^{-4}$ – $4,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Manns a. Russel, 1935	
Почвы Кентукки (99) и др.	$2 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Holmes, 1953	
Почвы Миссури (26)	$5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	Johnson и др., 1953	

Таблица 110 (окончание)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор	Примечание
Почвы Аппалач провинции. (40)	$1 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Pack и др., 1953	
Порто-Рико, Гавайские острова (3)	$3 \cdot 10^{-3}$ – $1,4 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	Manns a. Russel, 1935	
Атлантич. побережье (134)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Holmes, 1943	
Франция				
Разные почвы (72)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	Maquenne a. Demoussy, 1920	
Великобритания				
Почвы Шотландии (8)	$1,1 \cdot 10^{-3}$ – $5,9 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Cornet a. Smith, 1938	
» (161)	$1 \cdot 10^{-3}$ – $2,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	Swaine, 1955	
Новая Зеландия				
Почвы Южн. о-ва (17)	$6 \cdot 10^{-4}$ – $3,2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Dixon, 1936	
Швеция				
Разные почвы (742)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Lundblad a. Svauberg, 1949	
Дания				
Разные почвы (69)	$5 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Steenbjerg, 1940	
Ява				
Тропические почвы	$7 \cdot 10^{-4}$ – $4,5 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Vermaat a. Van der Bie, 1950	

* Содержание Си в торфяно-болотных почвах см. на стр. 235 табл. 108.

Некоторые выводы

Общее содержание Си в почвах зависит от характера пород.

По сравнению с почвами Русской равнины прекрасным примером непосредственного влияния на содержание Си в почвах пород, на которых эти почвы развиты, являются красноземы и желтоземы Аджарии и Талыша. Первые, образовавшиеся на основных, более богатых Си, породах, на один порядок ($n \cdot 10^{-2}\%$) богаче вторых, содержащих $n \cdot 10^{-3}\%$ меди. Никакие процессы на равнине — ни образование черноземов, ни подзолистый процесс — не изменили среднего содержания Си в подпочве и почвах. Другой пример — богатые медью почвы на медных месторождениях, где содержание Си достигает 0,1%, а иногда и выше.

Почвообразовательный процесс вносит лишь небольшой корректив. В щелочных почвах, богатых органическим веществом — гумусом и тонкой фракцией, подобно нашим черноземам, идет заметное обогащение медью, особенно в гумусовом горизонте. То же наблюдается для Си и в других аналогичных почвах, богатых органическим веществом. В почвах с кислой или нейтральной реакцией, усиленно промываемых метеорными осадками, — подзолах, серых лесных почвах и др. (содержание меди $1 \cdot 10^{-3}$ – $10^{-4}\%$), медь выносятся водой в заметном количестве, что отмечается, в частности, по ее убыванию к иллювиальному горизонту этих почв, и в ряде случаев обнаруживается обогащение в этих почвах горизонта вмывания. Кислые почвы — торфянистые, болотные — теряют еще больше, так как часть меди уходит, возможно, с органическим веществом. Медь имеет наибольшее сродство к гумусу. А та часть Си, которая остается в этих почвах, прочно фиксируется, вероятно, в виде органического комплекса (хотя такую же роль может играть и H_2S и PO_4^{3-} и т. п.), причем этот комплекс с Си в кислых почвах не извлекается ни водой, ни растворителями и недоступен или мало доступен для растений. Вот почему с торфяно-болотными почвами связано появление у растений болезни медной недостаточности.

Об этом мы говорили выше. Ареал распространения этой эндемии накладывается на ареал указанных выше торфяно-болотных подзолисто-песчанистых почв в Европе и США. Сопоставим все известные данные по Си в почвах в других странах. Латериты на гранитах имеют обычно $1 \cdot 10^{-3}\%$ Си, а на известняках — $1 \cdot 10^{-4}\%$ (табл. 110). Тропические почвы (особенно на основных породах) содержат много Си.

Почвы на лёссах дают изменчивое количество Си [см. Слейтер (Slater) и др.].

Можно утверждать, что среднее содержание Си в почвах (примерно из нескольких тысяч определений) составляет $2 \cdot 10^{-3}\%$, т. е. приближается к содержанию Си в гранитах.

Заметим, что никеля в почвах в 2–3 раза больше, чем меди. Между тем в морской воде больше меди, чем никеля (в 5–6 раз). Это прямо указывает на вынос Си (особенно с аминокислотами и тому подобными веществами с аминогруппой) и на садку Ni в илах моря. Вместе с тем, меди больше в речной воде, чем в морской. В результате мы видим в почвах Си в 3 раза, а Ni в 2 раза меньше, чем в породах земной коры.

Что касается вертикального распределения Си в почвах, то в щелочных почвах, богатых гумусом (в черноземах, в почвах прерий США и других подобных), происходит обогащение медью горизонта А, наблюдаемое в этих же условиях и для других тяжелых металлов. Однако при этом содержание меди в горизонте А лишь в два-три раза превышает содержание ее в подстилающей породе. В почвах с подзолистым процессом отмечается уменьшение Си в иллювиальном горизонте, и возможно, обогащение в горизонте В. Порода, как правило, либо беднее, либо одинакова с почвой по содержанию меди. Наиболее интересен вопрос о передвижении Си в почвах и ее фиксации органическим веществом и микроорганизмами почв.

ЦИНК И КАДМИЙ

Цинка и кадмия содержится, подобно меди, несколько больше в основных породах, чем в кислых.

Отношение Zn : Cd

Граниты	$6,0 \cdot 10^{-3}$ Zn и $1 \cdot 10^{-5}$ Cd ≈ 500
Основные породы	$1,3 \cdot 10^{-2}$ Zn и $2 \cdot 10^{-5}$ Cd ≈ 1000

Zn в ферромагнезиальных магматических породах входит главным образом в состав биотита, амфибола, пироксена, заметно их обогащая. Поэтому содержание Zn в этих минералах параллельно содержанию, например, биотита в породе или содержанию Fe_2O_3 (и MnO).

Сульфиды цинка нередко образуют богатые месторождения. Вследствие близости свойств Zn и Cd, а также In, Ga, Tl, сульфиды Zn (например, сфалерит) содержат в сумме значительные количества этих рассеянных химических элементов. Cd повторяет в большей степени историю Zn, сопровождая его в магматических породах. Однако геохимия Cd еще недостаточно изучена.

Отношение Zn : Cd несколько ниже в гранитах и других кислых породах, чем в основных. Это, по-видимому, связано с относительно большими размерами ионного радиуса Cd, чем Zn, и переходом его в позже кристаллизующиеся минералы магмы. Отношение в породах земной коры Zn: Cd не установлено и, вероятно, также находится между 500 : 1–1000 : 1 (по весу).

Геохимическая история Zn и тем более Cd в биосфере недостаточно разработана. Цинковые месторождения образуют нередко ореолы рассеяния, обогащая цинком не только осадочные породы, но и местные почвы. В почвах наблюдали нередко накопление галмея, находили также сфалерит и другие сульфиды цинка, реже — другие его минералы. В кислых растворах (например, с CO_2) соединения Zn легко растворяются и поэтому выносятся с почвенными водами. Щелочные растворы фиксируют Zn в породе.

Из растворов с CaCO_3 цинк и кадмий осаждаются, поэтому известняки часто относительно богаче Zn^{2+} и, вероятно, Cd^{2+} , как и почвы на известняках. Следует напомнить, что RiCa^{2+} 1,06 Å, а RiCd^{2+} 1,03 Å. На содержание Zn в почвах, по-видимому, первым обратил внимание Юриссон (Jourisson). Геохимия и биохимия Zn стали изучаться лишь за последние 20 лет, после введения спектральных и других методов его определения. До того надежные методы определения Zn отсутствовали. За это время особенно ярко выяснилась огромная биологическая роль Zn. Поэтому к вопросу о распределении Zn в почвах было привлечено внимание. Особенно систематически изучал распределение Zn Гиббард (Hibbard) в почвах, правда лишь цинка, извлекаемого кислотой.

С характером содержания Zn в почвах связано появление эндемических страдающих растительного покрова. Особенно хорошо известно появление в областях ореолов рассеяния Zn и его месторождений (на выработках, отвалах) в разных странах так называемой галмейской флоры — *Viola calaminaria*, *Alsine verna*, *Armeria halleri*, *Silene inflata*, *Thlaspi calaminaria* и некоторых других специфических концентраторов цинка. С другой стороны, та или иная недостаточность Zn в почвах вызывает у цитрусовых и других растений заболевание вроде rosette и др*.

В биохимии животных Zn играет, по-видимому, исключительную роль, может

* Почвенные бактерии и другие низшие организмы морфологически изменяются под влиянием разных количеств Zn в почвах.

быть, не меньшую, чем, например, Cu. Достаточно напомнить, что Zn входит в состав карбонангидразы крови, в состав яда некоторых змей и образует многие другие Zn-продукты, имеющие важное значение в обмене организмов. Роль Cd в этом направлении еще совершенно не ясна. Интересно, что Cd^{2+} более ядовит для организмов (при одинаковой концентрации), чем Zn^{2+} .

Цинк и кадмий в почвах СССР

Почвы тундры. Содержание Zn в этих почвах в среднем в 1,5–2 раза выше, чем в других почвах Союза, и колеблется от $4 \cdot 10^{-3}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}\%$, причем цинка в горизонте почвы с большим содержанием органического вещества лишь немного больше. Относительно повышенное содержание Zn в этих почвах связано с большим содержанием органического вещества (например, разрез № 43) и с развитием этих почв на породах основного типа, содержащих несколько больше Zn. Последнее обстоятельство, вероятно, наиболее важно. Содержание Cd непропорционально высокому содержанию Zn, и отношение Zn : Cd составляет около 3000–5000, сильно колеблясь (табл. 111).

Подзолистые почвы. В почвах на глинах Ленинградской обл. (разрезы № 37, 38) цинка в среднем в 2 раза больше, чем в подзолистой почве Московской обл., развитой на морене. Содержание Cd обратное — его несколько больше в последней почве, чем в почвах Ленинградской обл.; соответственно изменено и отношение Zn : Cd. Пейве в дерново-подзолистых почвах Латвии нашел $\sim 3 \cdot 10^{-3}\%$ Zn. Можно отметить тенденцию обогащения горизонтов A_0 и B и понижение в горизонте A_2 (№№ 2, 37).

Серые лесные почвы. Содержание Zn по всем горизонтам этих почв, подобно другим почвам, более или менее однообразно, без резких колебаний, С горизонта A связано некоторое повышение Zn, и, возможно, Cd. Обращает внимание относительно повышенное содержание Cd во всех горизонтах (разрез № 2) серых выщелоченных лесных почв.

Черноземы. Наибольшее содержание Zn и Cd по всем горизонтам наблюдается в черноземах. Это подтверждается тем фактом, что распределение Zn и Cd в почвах также находится в зависимости от количества органического вещества, помимо других специальных причин (текстура почвы, тонкая фракция, характер материнской породы, pH и т.д.). Отношение Zn : Cd здесь, как правило, колеблется около 1000,

Каштановые почвы и сероземы. Никаких особенностей в содержании Zn и Cd в этих почвах отметить не удастся. Отношение Zn : Cd напоминает те же отношения, которые известны для черноземов.

Красноземы. Содержание цинка в среднем повышенное — до $8,5 \cdot 10^{-3}$, но кадмия заметно меньше среднего его содержания в почвах; отношение Zn : Cd достигает 5000,

Некоторые выводы

Содержание Zn в почвах зависит от характера материнских пород, из которых образованы почвы, содержания органического вещества, текстуры почвы, pH.

Характер породы — главный фактор, определяющий содержание Zn и Cd в почвах. Почвы на основных породах всегда богаче Zn и Cd. Почвы, развитые на гранитах, гнейсах и т.п., беднее этими элементами. Почвы на известняках всегда богаче Zn и Cd. Почвы на песках, подзолистые — промываемые водой, латеритные, теряют эти элементы легче, чем почвы, богатые глинистым материалом или имеющие большой процент тонкой фракции.

Таблица 111
Содержание цинка и кадмия в почвах
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Zn	Cd	Отношение Zn : Cd	Автор
П о ч в ы т у н д р						
42	Почвы горной тундры	A ₁ A ₀	5,3 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁶	5000	Виноградов и Бергман, 1944
		B	8,5 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁶	8500	
		C	1,2 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻⁶	12000	
44	Гумусо-иллювиальные	A ₀ A ₁	—	—	—	
		A ₂	5,3 · 10 ⁻³	1,0 · 10 ⁻⁶	5300	
		B	4,0 · 10 ⁻³	1,5 · 10 ⁻⁶	3200	
		C	8,5 · 10 ⁻³	4,0 · 10 ⁻⁶	2100	
43	Торфяно-глеевые	A ₀	7,6 · 10 ⁻³	6,0 · 10 ⁻⁶	1260	
		A ₁	—	—	—	
		B	7,4 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻⁵	2470	
П о д з о л и с т ы е п о ч в ы						
35	Подзолистые	A ₁	3,3 · 10 ⁻³	6,5 · 10 ⁻⁶	500	
		B ₁	2,5 · 10 ⁻³	3,7 · 10 ⁻⁶	700	
		B ₂	2,5 · 10 ⁻³	3,7 · 10 ⁻⁶	700	
		C	3,4 · 10 ⁻³	5,0 · 10 ⁻⁶	1480	
37	Подзолистые на ленточных глинах	A ₁	6,7 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻⁶	3350	
		A ₂	5,7 · 10 ⁻³	1,5 · 10 ⁻⁶	3100	
		B	7,4 · 10 ⁻³	1,0 · 10 ⁻⁶	7400	
38	Подзолистые на валунах	A ₁	3,5 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁻⁶	1400	
		A ₂	1,01 · 10 ⁻²	1,5 · 10 ⁻⁵	660	
		B	6,4 · 10 ⁻³	3,7 · 10 ⁻⁶	1730	
С е р ы е л е с н ы е п о ч в ы						
61	Серые лесные	A ₀	—	—	—	
		A ₁ —A ₂	2,8 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁵	280?	
		A ₂ -B ₁	2,6 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁶	2600	
		B ₂ -B ₃	3,0 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻⁶	1500	
		C	4,7 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻⁶	2350	
2	Выщелоченные серые	A	6,5 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻⁵	325	
		A ₁	3,6 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻⁵	180	
		B ₁	5,0 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁵	500	

Таблица 111 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Zn	Cd	Отношение Zn : Cd	Автор	
23	Бурые лесные	B ₂	4,7 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻⁵	630	Виноградов и Бергман, 1944	
		C	4,7 · 10 ⁻³	—	940		
		A	—	—	—		
		B	7,2 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁻⁶	3000		
Черноземы							
3	Глинистый чернозем	A ₁	9 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻⁶	1500		
		A ₂	9 · 10 ⁻³	1,3 · 10 ⁻⁵	800		
		B	6,3 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻⁶	3150		
		C	—	—	—		
5	Суглинистый чернозем	A	7,3 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻⁶	1600		
		B	6,2 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁵	620		
		C	—	—	—		
9	Приазовский чернозем	A ₁	6,3 · 10 ⁻³	4,5 · 10 ⁻⁶	1400		
		A ₂	5,8 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻⁶	1000		
		B	5,5 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻⁶	1800		
		C	5,5 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻⁶	1100		
Каштановые и сероземы							
15	Светло-каштановые	A ₁	5,3 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻⁶	750		
		A ₂	5,9 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁶	5900		
		B	4,4 · 10 ⁻³	1,5 · 10 ⁻⁶	3000		
		C	5,5 · 10 ⁻³	6,5 · 10 ⁻⁶	840		
19	Серозем пустыни	A	3,9 · 10 ⁻³	8,5 · 10 ⁻⁶	460		
		B	4,1 · 10 ⁻³	5,0 · 10 ⁻⁶	820		
Красноземы							
32	Краснозем, Батумский ботанический сад	A	4,6 · 10 ⁻³	—	—		
		B	4,1 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁶	5000		
		C	5,8 · 10 ⁻³	—	—		
34	Краснозем из-под рододендронного леса, Батуми	A	7,3 · 10 ⁻³	—	—		
		B	8,3 · 10 ⁻³	—	—		

В зависимости от истории осадочных пород, подстилающих почвы (характера их транспорта, дренажа и т.п.), можно оконтурить области с разным количеством Zn в почвах. Так, например, Холмс (Holmes) дал картину распределения Zn в почвах атлантического побережья США. См. также Фултон (Fulton), 1950.

Можно различать по крайней мере три группы почв по содержанию Zn (и Cd).

1-я группа — почвы с очень высоким содержанием Zn — до целых процентов. Эти почвы наблюдаются в районах цинковых руд, главным образом залежей галмеев, сульфидов. По содержанию Zn в почвах или в растениях (которые здесь, как мы уже говорили, приобретают некоторые «галмеевые» признаки) в этих районах легко оконтурить месторождения Zn вследствие высокого содержания Zn в местных почвах и растениях. Мы наблюдали это, например, на юге Урала, а Фохт и Берг, Ранкама (Rankama), Лундегардт (Lundegardt) — в некоторых местах Скандинавии и др.

Вокруг этих месторождений образуется рассеяние Zn; по изолиниям содержания цинка в почвах и растениях можно закартировать и сами месторождения.

2-я группа почвы со средним, обычным содержанием Zn. Так, в большинстве почв Русской равнины содержание Zn составляет, как мы видели, от $2 \cdot 10^{-3}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}$ Zn и от $1 \cdot 10^{-6}$ до $7 \cdot 10^{-5}\%$ Cd, а в среднем цинка около $5 \cdot 10^{-3}\%$ и кадмия около $10^{-5}\%$.

3-я группа — почвы с очень низким содержанием Zn (и Cd). Они мало изучены по распределению в них этих элементов. На существование подобных областей с низким содержанием в почвах Zn (и Cd), до $10^{-4}\%$, указывают как наши наблюдения, так и наблюдения других авторов.

На основании около 2000 известных определений Zn в почвах из разных стран можно считать, что среднее содержание Zn для всех почв земного шара близко $5 \cdot 10^{-3}\%$. Данные для Cd мы приводим впервые, и они относятся к нашим почвам. Из них видно, что отношение Zn : Cd для почв несколько выше (т.е. кадмия относительно меньше цинка), чем можно предполагать из отношения Zn : Cd для магматических пород. Правда, последнее отношение еще далеко не установлено; известно лишь несколько прямых определений Cd в гранитах и базальтах. Разные авторы определяют отношение Zn : Cd разными величинами. Вероятно, для этих пород отношение Zn : Cd составляет величину, близкую к 500–1000: 1. Это отношение для почв не указывает на резкое разделение миграций обоих элементов в почвах и осадочных породах. Салми (Salmi) в торфяных почвах Финляндии, вблизи сульфидной руды, нашел от $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}\%$ Cd.

Следует отметить, что содержание Zn в почвах в среднем в 2 раза выше, чем содержание меди. Цинк распределен в почвах более однообразно, чем медь.

По горизонтам почв содержание Zn и Cd заметно повышается в гумусовом горизонте. С большим содержанием органического вещества в почвах связано и общее повышение содержания этих элементов, например, в черноземах. Ясной картины постоянного понижения содержания Zn в подпочвах нет, но эту тенденцию следует отметить (разрезы № 2, 3, 5, 9 и др.).

Подвижность Zn и Cd в почвах связана с характером состояния Zn и Cd в почвах — формой соединения — и pH среды. Они оба неподвижны при высоких pH, в щелочных почвах, богатых CaCO_3 , и т.д. Очень подвижны они в кислых почвах, с pH=5 и ниже, например, в кислых торфянистых почвах. Здесь, нередко, до 50% Zn составляет Zn подвижный, вступающий в обменные реакции. Удивительно высокое количество растворимого Zn обнаружено было в почвах Украины (см. Власюк и др., 1954).

Несколько слов о форме нахождения Cd в почвах. О поведении Cd мы судим пока только по аналогии с поведением Zn. Сложность определения Cd, вследствие его малого содержания в почвах, пока затрудняет более глубокие исследования его геохимии и биогеохимии.

Как и другие металлы, особенно переходной группы семейства Fe, цинк в почвах находится в виде минералов Zn-сфалерит, галмеев и др., в алюмосиликатах, в которых Zn рассеян, и в растворе, в виде солей CO_3^{2-} и других обычных кислот. Доказано, что при увеличении содержания солей или CO_2 в почвенном растворе количество растворенного в воде Zn увеличивается.

Таблица 112
Содержание цинка в почвах разных стран
(в %)

Почвы	Общий Zn		Обменный Zn		Автор
	пределы содержания	среднее содержание	пределы содержания	среднее содержание	
С С С Р					
Почвы Русской равнины (48)	$2,5 \cdot 10^{-3}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	—	—	Виноградов, Бергман, 1949
Почвы Латвии (9)	$2 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$ – $2,6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	Пейве, Иванова, 1956
С Ш А					
Луизиана, Техас (90)	$4 \cdot 10^{-4}$ – $7,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	—	—	Boggs, Allen, 1936
Орегон (5)	$5 \cdot 10^{-3}$ – $1,4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Powers, Pang, 1947
Атлантическое побережье (132)	$1,1 \cdot 10^{-3}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	—	—	Holmes, 1943
Гавайские острова (5)	$1,8 \cdot 10^{-2}$ – $3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$ – $1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	Takazawa, Sherman, 1947
Калифорния (17)	$2 \cdot 10^{-2}$ – $3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$ – $5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3} *$	Hibbard, 1940
Разные почвы (50)	$2 \cdot 10^{-4}$ – $2,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	Slater и др., 1937
» » (72)	$1 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	—	—	Thorpe и др., 1942
Я п о н и я					
Разные почвы (11)	—	—	—	—	Hirai, 1937
» » (20)	$1 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	—	—	Shiga, 1951
Ш в е ц и я					
Разные почвы (11)	$3 \cdot 10^{-3}$ – $2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	—	—	Lundegardh, 1948
Н о р в е г и я					
Разные почвы (12)	$9 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	Bergh, 1945

* Кислые вытяжки.

В почвах можно различить Zn нерастворимый и водорастворимый. Помимо того, применением кислых растворов (уксусная кислота, $\text{pH}=3,0$), солей (KCl и других) можно извлечь значительные количества Zn из почв. В водный раствор, как видно из табл. 112, переходит значительная доля всего находящегося в почвах Zn. Извлечение Zn зависит от реакции почвы. Щелочные растворы совершенно не извлекают Zn. Чем более кислый раствор, тем больше извлекается Zn из почв, особенно из гумусового их горизонта. Гиббард (Hibbard) очень подробно изучил извлечение Zn из почв различными солями и кислыми растворами. Обычно наблюдалось до 5% и выше обменного цинка (табл. 107) на хороших, урожайных почвах.

Zn, легко извлекаемый водой и слабокислыми растворами (например, CO_2), легко усваивается растениями. Вот почему заболевание rosette и другие подобные болезни у растений наблюдаются реже на щелочных почвах, более богатых цинком, чем на кислых (в общем более бедных); на щелочных почвах он менее усваивается растениями. Чем ниже pH , тем быстрее растениями усваивается цинк, например: почвы Гавайских островов [Лиман (Lyman) и Дин (Dean)], из которых много экстрагируется цинка; pH этих почв равен 5,9. При кислом разрушении пород часть Zn уходит с растворами, например, при разрушении гранитов. Наоборот, из известняков, с которыми он частично осаждается, цинк трудно переходит в раствор. Почвенные растворы с высоким pH (известковые почвы) фиксируют Zn, осаждая его или переводя в сорбционные соединения. Отметим, что в этих условиях фиксируют Zn и фосфаты.

Но не только pH среды определяет поведение Zn в почвах; подобно другим элементам — ионам, его подвижность в почвах зависит также от физического строения почв — текстуры, органического вещества, на что мы уже обращали внимание. Так, например, из глинистых почв с большим количеством тонкой фракции он очень плохо извлекается водой и слабокислыми растворами и хорошо в этих почвах фиксируется.

Как мы видели, чем больше органического вещества в данном горизонте, тем больше содержание Zn. Органическое вещество, несомненно, удерживает Zn. При этом большое значение имеет характер органического вещества (например, свежий опад листьев или гуминовая кислота). Возможно существование органического вещества, которое делает Zn более подвижным. Как бактерии, грибки, так и другая микрофлора самих почв нуждаются в Zn и поглощают его. В них цинк находится в виде белковых соединений.

14. СВИНЕЦ И ОЛОВО В ПОЧВАХ

СВИНЕЦ

Среднее содержание свинца в земной коре составляет $1,6 \cdot 10^{-3}\%$, а олова $4 \cdot 10^{-3}\%$.

Распределение Pb и Sn в почвах почти не изучено. Качественно их присутствие в почвах установлено давно.

Внимание исследователей было привлечено прежде всего к определению свинца в городских почвах в связи с заражением этих почв свинцом из дыма металлургических заводов, от инсектофунгицидов, из выхлопных газов автомобилей и т.п. В этом направлении произведены многочисленные исследования, которых мы здесь не касаемся. Некоторые известные данные определения Pb (и Sn) в нормальных почвах, например Бертрана и Окода (Okoda), безусловно, очень завышены, тем более что это относится не к содержанию всего Pb в почвах (города!), а к растворимому в HCl (?). Большинство других, например, данные Гиббарда, получены для Pb, извлеченного раствором уксусной кислоты, а не для его валового содержания в почвах. Наиболее достоверные определения Pb в почвах были произведены С. И. Синяковой. Мы приводим эти данные в табл. 113.

Дополнительно к этим данным можно привести табл. 114, где собраны все дру-

гие данные о содержании Pb в почвах. Подобных определений сделано очень мало.

В почвах Русской равнины содержание Pb колеблется в пределах от $0,37 \cdot 10^{-3}$ до $4,33 \cdot 10^{-3}$, в среднем $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ Pb, т.е. лишь немного меньше, чем Pb в среднем в горных породах — $1,6 \cdot 10^{-3}\%$. Совершенно то же количество свинца, как видно из табл. 108, находится обычно и в почвах других стран. Трудно решить вопрос о том, существует ли различие в содержании Pb в разных почвах Русской равнины. Безусловно, ясно, что почвы тундры, их гумусовый горизонт содержат свинца значительно меньше всех других почв. В остальных почвах его содержание более или менее одинаково. Что касается распределения по почвенным горизонтам, то можно отметить на основе данных трех почвенных разрезов русских почв и одного разреза Джонс (Jones) и Хэтч (Hatch) ясное накопление свинца в горизонте A_1 серых лесных почв и чернозема. Причины подобного распределения, отмеченного на ограниченном ряде примеров, недостаточно выяснены, но известно большое сродство свинца (больше, чем других металлов) к гумусу. Не ясна также и форма, в какой находится Pb в почвах.

Таблица 113
Содержание свинца в почвах СССР
(в %)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Общий Pb	Растворимый в HNO_3
43	Торфяно-глеевая	A_0	Не найдено	—
42	Почва горной тундры	B	» »	—
37	Подзолистая на ленточных глинах	A_1	$3,8 \cdot 10^{-4}$	—
38	На валунном суглинке	A_1	$1,7 \cdot 10^{-3}$	—
35	Среднеподзолисто-суглинистая	A_1	$1,46 \cdot 10^{-3}$	—
		B_1	$1,02 \cdot 10^{-3}$	—
		C	$0,49 \cdot 10^{-3}$	—
2	Выщелоченная серая лесная	A	$4,33 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
		B	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
		C	—	$1,4 \cdot 10^{-4}$
3	Глинистый обыкновенный чернозем	A	$2,37 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$
		A_1	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$
		B_1	$0,91 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
		C	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
5	Суглинистый чернозем на многолетней залежи	A	$0,26 \cdot 10^{-3}$	—
19	Серозем	A	$0,6,3 \cdot 10^{-3}$	—
15	Светло-каштановая	A	$1,6-10^{-3}$	—
14	Каштановая	A	—	$0,3 \cdot 10^{-4}$
8	Приазовский чернозем	A	$0,37 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$
23	Бурые лесные	A	$2,37 \cdot 10^{-3}$	—
32	Краснозем	A_1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—

С. И. Синякова параллельно с валовым определением Pb произвела его извлечение HNO_3 , причем таким путем переходило до 60% Pb (см. табл. 113). Pb извлекается частично и CH_3COOH и другими кислотами, как показали Гиббард (Hibbard) и др. В вытяжки с CH_3COOH поступает до 30% растворимого свинца.

Таблица 114
Содержание свинца в почвах разных стран
(в %)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
С С С Р			
Разные почвы (21)	$2,6 \cdot 10^{-4}$ – $4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Синякова, 1944
» » (5)	$1,32 \cdot 10^{-3}$ – $3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	Болотов, 1938
Ф р а н ц и я			
Почвы Парижа (6)	$2 \cdot 10^{-2}$ – $2,6 \cdot 10^{-2}$	$(2,3 \cdot 10^{-2})$	Bertrand, 1953
С Ш А			
Разные почвы (4)	$3,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Jones и Hatch, 1945
» »	$5 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ *	—	Allison и Caddum, 1937
Почвы Аляски (18)	$6 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	Kellog и др., 1951
В е л и к о б р и т а н и я			
Почвы Шотландии (161)	$1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Sweine, 1955
Почвы Ланкашира (21)	$1,5 \cdot 10^{-3}$ – $1,6 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Butler, 1954
И с п а н и я			
Разные почвы (142)	$1 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-2}	10^{-3}	Dedn Gueldenzu с сотр., 1944, 1947, 1951
Я п о н и я			
Разные почвы	—	—	Hirai, 1937
И з р а и л ь			
Почвы Сев. Нечева (3)	$1,2 \cdot 10^{-3}$ – $1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Ravikovitch, 1953

* Уксуснокислые вытяжки из почв.

Характер связи Pb с гумусовым веществом почв не ясен. Но, несомненно, в передвижении Pb в почвах органическое вещество играет значительную роль. Достаточно сказать, что из него Pb легче извлекается, чем из минеральной почвы. Вынос из почв Pb, по-видимому, очень невелик, поскольку в почвах в среднем около $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ Pb, а в земной коре около $1,6 \cdot 10^{-3}\%$. Известны указания на почвы, богатые Pb. С ними связаны местные заболевания животных. Однако это еще не проверено. Эти почвы обнаруживаются в районах свинцового оруденения. Например, почвы Валлиса [Бродшау (Bradshaw), Рора (Røros)], Норвегии [(Фогт и Берг (Vogt a. Bergh)], многих мест США и др. [Хафф (Huff)] содержали Pb до 1% и даже выше.

ОЛОВО

Качественные указания на содержание олова в почвах не надежны (см. Роджерс, Митчелл).

Для олова в русских почвах мы не имеем данных. Для почв Шотландии Свейн нашел от $5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}\%$ Sn. Причем в уксуснокислый раствор из почв переходит около 1%. В почвах Ланкашира, по Бутлеру, в четырех разрезах содержалось от $5 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3}\%$ олова, в среднем $1,6 \cdot 10^{-3}\%$.

Значительно обогащение гумусового слоя — иногда в 10 раз по сравнению с содержанием олова в нижележащих горизонтах почв. Известные определения олова Бертраном, а позже Пеличеком для трех разрезов подзолистых почв на гранитах из Росна (Чехословакия) дают слишком высокие показатели. Так, по этим данным, в почвах Росна содержится олова от 0,01 до 0,05% (SnO_2), причем также отмечается повышение (до 0,05%) в верхних горизонтах почв, что объясняется аккумуляцией Sn при помощи живого вещества (остатками растений). Однако данных очень немного, и, вероятно, содержание олова в почвах значительно ниже, порядка $10^{-2}\%$, так как обычно при качественном спектральном анализе почв Sn отмечается не часто. В почвах с высоким содержанием Al следует ждать повышения Sn. В зоне осадкообразования олово именно должно накапливаться в гидролизатах. Почвы в районах с оловянной рудой содержат Sn в сотни раз больше (см., например, у Салми).

Таким образом, история свинца и олова в почвенном покрове выяснена еще не достаточно полно.

15. МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

МОЛИБДЕН

В массивных горных породах содержится молибдена около $1 \cdot 10^{-4}\%$, в кислых — несколько больше, чем в основных. В осадочных горных породах определения молибдена единичны, и наши представления о геохимической истории рассеянного молибдена в этих породах носят отрывочный характер. Еще более скудны сведения о распространении молибдена в почвах.

Систематические данные в этом направлении были получены лишь за последние годы.

Однако биогеохимическое значение Mo, возможно, более важно, чем обычно думают, в смысле участия в обмене азота в растениях, например, при восстановлении NO_3^- , в организмах до белкового азота [Штейнбер (Steinberg), Мульдер (Mulder) и др.].

Ныне известны очень интересные наблюдения о биогеохимической роли молибдена. С одной стороны, имеются многочисленные исследования, указывающие на влияние молибдена при фиксации азота клубеньковыми растениями (*Rhizobia*). Действительно, многие бобовые растения, например клевер, особенно в своих клубеньках, как установлено Х. Г. Виноградовой, а также в семенах содержат значительные количества молибдена по сравнению с содержанием его в вегетативных органах растений и в окружающей среде. При этом с повышением содержания молибдена в почвах именно *Leguminosae*, клевер и другие виды накапливают особенно много молибдена. Известны многочисленные случаи страдания растительного покрова вследствие недостаточности молибдена в почвах*. Недостаточность или избыточность Mo в растениях и почвах оказалась не безразличной и для животных. В областях с высоким содержанием Mo в почвах встречается заболевание скота — молибденозис. В то же время было установлено, что фермент ксантин-оксидаза содержит

* Андерсон (Anderson) (Южная Австралия), Фрике (Fricke), Дэвич (Davies) и др.

в своей молекуле Мо.

Качественные указания на нахождение Мо в почвах имеются у Томаса (Thomas), Новака (Nowak) и Пеличека, Роджерса и др.

Однако повторяем, сколько-нибудь систематические исследования по распространению молибдена в почвах были сделаны лишь за последние годы.

Были изучены почвы Русской равнины. Из табл. 115 видно, что содержание Мо в почвах колеблется от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^{-3}\%$, в среднем $2,6 \cdot 10^{-4}\%$, т.е. равно или близко к среднему содержанию молибдена в массивных горных породах ($1 \cdot 10^{-4}\%$).

Наибольшее содержание молибдена, до $1,2 \cdot 10^{-3}\%$, встречено в почве тундры. В остальных исследованных нами почвах содержание молибдена более или менее одинаково.

Таблица 115
Содержание молибдена в почвах Русской равнины
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см	Содержание
П о ч в ы т у н д р ы				
44	Подзолистая гумусо-иллювиальная	A ₀ —A ₁	0—3	—
		A ₂	3—6	4 · 10 ^{−4}
		B	6—25	3 · 10 ^{−4}
		C	25	2 · 10 ^{−4}
43	Торфяно-глеевая	A ₀	0—15	3 · 10 ^{−4}
		A ₁	15—25	4 · 10 ^{−4}
		B	25—50	4 · 10 ^{−4}
42	Почва горной тундры	A ₀ —A ₁	0—25	1,2 · 10 ^{−3}
		B	25—45	3 · 10 ^{−4}
		C	45—65	2 · 10 ^{−4}
П о д з о л и с т ы е п о ч в ы				
37	Подзолистая на ленточных глинах	A ₁	—	2 · 10 ^{−4}
		A ₂	—	2 · 10 ^{−4}
		B	—	2 · 10 ^{−4}
38	Подзолистая на валунах	A ₁	—	2 · 10 ^{−4}
		A ₂	—	2 · 10 ^{−4}
		B	—	3 · 10 ^{−4}
35	Среднеподзолистая (легкая, суглинок)	A ₁	0—10	1,5 · 10 ^{−4}
		B ₁	35—45	1,5 · 10 ^{−4}
		B ₂	55—65	2 · 10 ^{−4}
		C	95—105	2 · 10 ^{−4}

Таблица 115 (продолжение)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см	Содержание
Серые (и бурые) лесные почвы				
61	Серая лесная	A ₀	0–2	4 · 10 ⁻⁴
		A ₁ -A ₂	2–22	2 · 10 ⁻⁴
		A ₂ —B ₁	22–48	1,5 · 10 ⁻⁴
		B ₁ -B ₂	48–95	2 · 10 ⁻⁴
		C	95–101	2 · 10 ⁻⁴
2	То же	A	0–5 (17)	2 · 10 ⁻⁴
		A ₁	20–25 (16)	2 · 10 ⁻⁴
2	» »	B ₁	40–45 (32)	1,5 · 10 ⁻⁴
		B ₂	75–80 (35)	2,5, · 10 ⁻⁴
		C	100–105	2,0 · 10 ⁻⁴
23	Бурые лесные	A	0–5 (32)	3 · 10 ⁻⁴
		B	32–40 (32)	2 · 10 ⁻⁴
Черноземы				
3	Глинистый обыкновенный	A ₁	0–5 (24)	—
		A ₂	24–32 (28)	1,5 · 10 ⁻⁴
		B	80–88 (56)	2 · 10 ⁻⁴
		C	128–144	2 · 10 ⁻⁴
5	Суглинистый	A	0–5 (40)	2,5 · 10 ⁻⁴
		B	45–50 (44)	2,5 · 10 ⁻⁴
		C	100	—
9	Приазовский	A ₁	0–5 (40)	2 · 10 ⁻⁴
		A ₂	40–45 (42)	2 · 10 ⁻⁴
		B	90–95 (41)	2 · 10 ⁻⁴
		C	130–140	2 · 10 ⁻⁴
Каштановые почвы				
15	Светло-каштановые	A ₁	0–5 (17)	2 · 10 ⁻⁴
		A ₂	30–35 (23)	3 · 10 ⁻⁴
		B	60–65	2,5 · 10 ⁻⁴
		C	110–115(107)	3 · 10 ⁻⁴
19	Серозем пустынный	A	0–5(63)	2 · 10 ⁻⁴
		B	65–70 (62)	3 · 10 ⁻⁴

Таблица 115 (окончание)

№ разреза	Почвы	Почвенный горизонт	Глубина взятия пробы, см	Содержание
		С	160–170(70)	$3 \cdot 10^{-4}$
	Красноземы			
32	Красноземы Батуми (разрез № 168)	А	0	$4 \cdot 10^{-4}$
		В	40–50	$2,5 \cdot 10^{-4}$
		С	90–100	$2 \cdot 10^{-4}$
34	Красноземы рододендрового леса (первобытного) (разрез 128)	А	0	$3 \cdot 10^{-4}$
		В	40–50	$3 \cdot 10^{-4}$
	Среднее из 53 проб			$2,6 \cdot 10^{-4}$

Это однообразие в содержании Мо в почвах, как мы увидим ниже, относится ко всем почвам мира, за исключением почв из областей молибденового оруденения.

В вертикальном распределении молибдена в почвах можно отметить известное обогащение им в некоторых случаях верхнего горизонта (А), гумусового. Очевидно, это связано с фиксацией Мо органическим веществом.

Согласно Бершаду (Barshad) почвы долины Сан Джакин также содержали больше Мо в верхнем горизонте (табл. 116). Можно отметить закономерный процесс некоторого повышения содержания Мо в горизонте В подзолистых и других аналогичных почв. Гидраты Fe и Al в этом горизонте почв фиксируют Мо.

Вместе с тем, можно отметить общую тенденцию некоторого повышения в содержании молибдена от горизонта В к породе. Можно представить, что молибден, как и многие другие химические элементы, извлекается из нижележащих горизонтов корнями растений, особенно с глубоко проникающими корнями, и через опад перемещается в верхний, где накапливается вместе с органическим веществом — гумусом.

Таблица 116
Содержание молибдена в почвах разных стран
(в %)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
С С С Р			
Почвы Русской равнины (52)	$1 \cdot 10^{-4}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	Виноградов и Виноградова, 1946
С Ш А			
Разные почвы (8)	$8 \cdot 10^{-6}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Stanfield, 1935
Болотные почвы (5)	$3 \cdot 10^{-4}$ – $2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Nichols, Rogers 1944
Почвы Калифорнии (36)	$1 \cdot 10^{-5}$ – $9,7 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	Barshad, 1948
Разные почвы (401)	$6 \cdot 10^{-5}$ – $3,5 \cdot 10^{-4}$	$\sim 2 \cdot 10^{-4}$	Robinson, Edgington, 1951
Почвы Нью Джерси (18)	$1,2 \cdot 10^{-4}$ – $3,3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Evans, Purvis, 1951

Таблица 116 (окончание)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
Великобритания			
Шотландия	$0-2,0 \cdot 10^{-4}$	$1-10^{-4}$	Mitchell, 1944, 1946, 1948
Соммерсет (почвы больные и здоровые, 17 профилей) -	$2 \cdot 10^{-4}-2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	Lewis, 1943
Абердишир (161)	$1 \cdot 10^{-4}-2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Swaine, 1955
Голландия			
Разные почвы (7)	$1 \cdot 10^{-6}-2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	Ter-Meulen, 1931
Германия			
Случайные образцы (2)	$6 \cdot 10^{-4}-7,0 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	Niel, 1935
Япония			
Разные почвы	—	—	Hirai, 1937
Новая Зеландия			
Разные почвы (8)	$2,8 \cdot 10^{-5}-1,3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	Perrin, 1946
» » (20)	$7 \cdot 10^{-5}-6,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Grigg, 1953
» »		$6 \cdot 10^{-5}$	Kidson, 1954
» »		$2 \cdot 10^{-4}$	Wells, 1956
Франция			
Разные почвы Франции и других стран (20)	$4,3 \cdot 10^{-4}-6,9 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	Bertrand, 1940
Те же (8)	$0-1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Rolinson, 1953
Аргентина			
Разные почвы (238)	$2 \cdot 10^{-5}-2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,10^{-4}$	Trelles, Amato, 1950
Италия			
Разные почвы	$1 \cdot 10^{-5}-7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Giovonnini, 1954
Норвегия			
Разные почвы	$1 \cdot 10^{-5}-5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	Bergh, 1952

Некоторые выводы

В табл. 116 приводятся отдельные определения Мо в разных почвах разных стран. Из 1000 определений найдено, что в среднем в почвах содержится около $2,03 \cdot 10^{-4}\%$ Мо, т.е. несколько больше, чем в породах. Особенно бедны Мо песчаные почвы, дюны, пески и, в частности, почвы, образованные на серпентинитах, причем недостаток Мо в этих почвах (на серпентинитах) связывали с заболеванием растений на этих почвах вследствие недостатка Мо. Однако не нужно забывать, что указанные почвы, как правило, исключительно богаты Mg, Ni, Cr (при недостатке Ca). Случаи недостаточности Мо описаны для Южной Австралии, Тасмании, Новой Зеландии, США. Таким образом, обычное содержание Мо в нормальных почвах около $2 \cdot 10^{-4}\%$. Молибден находится в почвах в виде MoO_4^{2-} . Только небольшая часть его легко подвижна и переходит в водный раствор или слабые растворы ацетата ам-

мония, оксалатов и т. п.

Так, например, было найдено Мо (в %):

Почвы разных стран	Общее содержание	Извлечено в раствор
Шотландия	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$ (0,5 н, уксусная кислота) Swaine, 1951
Ирландия	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$ (оксалат) Walsh и др., 1953
США	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$ (H_2O) Barshad, 1951
»	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$ (1 н, уксусная кислота) Evans и др., 1951
Н. Зеландия	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$ (0,5 н, NaOH) Crigg, 1953

Из этих данных видно, что молибден извлекается незначительно. Однако прямой зависимости между содержанием подвижного, т. е. доступного для растений, Мо и общим содержанием его в данной почве нет. Молибден легко подвижен в почвах с высоким рН и менее подвижен и мало доступен в почвах кислых. Однако очень кислыми растворами можно извлечь достаточное количество Мо из почв. Недоступность Мо — результат его прочного связывания гидратами Fe (железные конкреции), Al, фосфатами и коллоидами почв. В почвах с подзолистым процессом молибден вместе с гидратами Fe и Al выносится в горизонт В. Фиксация Мо в более верхних горизонтах вследствие выноса полуторных окислов уменьшается, но, с другой стороны, и абсолютное содержание Мо в горизонте А подзолистых почв очень невелико. Появляется недостаточно Мо для растений. Нередко говорят, что Mn и Мо — антагонисты. Но Mn подвижен в кислых почвах, а Мо в щелочных. В почвах в областях молибденовых месторождений содержание Мо растет до $10^{-3}\%$ и выше, в результате чего растительность этих мест содержит заметно повышенное количество Мо*. Наблюдается высокое содержание Мо, например, в Калифорнии (долина Сан Джакин и Керн Каунти), в почвах шт. Орегона, Н. Зеландии и др.

Высокое содержание Мо в почвах (ядовитых, с Se) наблюдалось в некоторых штатах (Колорадо, Нью-Мексико, Аризона, Юта, Уайоминг, Южная Дакота, Монтана, Оклахома, Канзас), развитых, например, на породах моррисоновой формации верхних юрских отложений. Избыточное содержание Мо было обнаружено особенно в некоторых почвах США, Англии — Сомерсет, Швеции, в районе которых скот страдал молибденозисом. Фуджумото (Fujumoto) нашел в почвах Гавайских островов до $7,4 \cdot 10^{-3}\%$ Мо. Высокое количество Мо находили в почвах Франции. Н. Эджигтон (Edgington) показал, что в почвах Гавайских островов $1,8 \cdot 10^{-4}$ – $1,8 \cdot 10^{-4}\%$ Мо, а в почвах Франции $\sim 1 \cdot 10^{-4}\%$ Мо. Наиболее разительным примером высокого содержания Мо в почвах и связанного с этим заболевания скота является в Англии область Сомерсет с прилежащими районами Глочестер, Варвик, Линкольн. Давно было установлено, что заболевание teartness связано с почвами этих мест, являющимися дериватами пород нижнего лейаса. Однако причина заболевания установлена лишь в последние годы. В верхних горизонтах этих почв содержание молибдена доходит до $3,0$ – $5,0 \cdot 10^{-3}\%$ (табл. 117).

Количество Мо увеличивается в этих почвах с глубиной. При этом Фергюсон (Ferguson), Льюис (Lewis) и другие показали, что молибден концентрируется в глинистых почвах, нейтральных или со щелочной реакцией. В районах глинистых почв с большим количеством Мо, но имеющим кислую реакцию, не наблюдается teartness.

* Отметим, что в ряде мест наблюдается заболевание скота, но в почвах этих мест содержится много Вa и других тяжелых металлов, поэтому этот случай надлежит изучить более подробно.

Таблица 117
Содержание молибдена в почвах, образованных на породах
нижнего лейаса Англии (Соммерсет и другие округа)
(в %)

рН почв *	Количество разрезов	Пределы содержания	Среднее содержание
7,5	8	$1,8 \cdot 10^{-3}$ – $2,24 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
7,5	2	$2,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
6	6	$9,0 \cdot 10^{-4}$ – $7,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$

* С первыми двумя почвами связано особое заболевание скота «teartness».

Известкование богатых Мо почв приводит к заболеванию скота. Наконец, районы известковых почв с малым количеством Мо не дают заболеваний. Вот почему в центре этого района — Гламоргане — нет teartness. Несмотря на то, что почвы разные, причина заболевания на них одна и та же. Таким образом, щелочные почвы, известковые, содержат подвижный (в форме MoO_4^{2-}) молибден. Растворимого молибдена в них больше — с этим и связано заболевание. Растения с этих почв содержат до $n \cdot 10^{-30}$ Мо на сухое вещество, причем 80% их молибдена переходит в водные растворы. Сухое сено не действует ядовито на скот.

Заболевания животных болезнью teartness наблюдаются, как мы теперь видим, на тех почвах, где содержание молибдена значительно выше обычного в почвах Русской равнины, т.е. достигает $n \cdot 10^{-30}$.

Баршад (Barshad) нашел, что в зависимости от содержания Мо в почве — растворимого при рН = 8 и общего — находится и содержание Мо в растениях; например, в *Medicago hispida* было $5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-30}$ Мо (1 – $2 \cdot 10^{-2}$ на сухое вещество) и растворимого в воде $3 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-40}$. При этом в бобовых растениях молибдена было больше, чем в других. Когда бобовые сильно представлены на лугах, животные страдают, если бобовых нет — не болеют. Есть районы, богатые молибденом, но без бобовых, там животные не страдают teartness. При известковании почв, богатых Мо, он концентрируется в бобовых, но, например, не в райграсе.

В итоге можно сказать, что почвы, содержащие ниже $1 \cdot 10^{-40}$ Мо, указывают на абсолютную недостаточность, а выше $2 \cdot 10^{-40}$ — на избыточное количество Мо.

Поведение Мо в почвах, его доступность растениям, связана со многими особенностями почв. Почвы щелочные, богатые органическим веществом, почвы, не перенесшие глубокого выветривания, содержат подвижный, легко обменный MoO_4^{2-} . Почвы кислые, с резко подзолистым процессом, фиксируют Мо в горизонты вымывания, и он становится недоступным. По-видимому, заметную роль в поведении молибдена в почвах играют фосфаты.

ВОЛЬФРАМ

Геохимия вольфрама, особенно его поведение в породах, не изучены. На основе ограниченного числа определений вольфрама в породах, в частности проведенных и у нас, по-видимому, можно считать, что в магматогенных породах, вследствие его большей литофильности, вольфрама содержится в несколько раз больше, чем молибдена (до $n \cdot 10^{-30}$). Ворд (Ward) нашел в почвах от $1 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-2}$ (!)%. Возможно, что содержание вольфрама значительно более колеблется в почвах, чем содержание молибдена.

16. РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОЧВАХ

Почвы, как и породы земной коры, содержат все известные (а может быть еще и не известные) радиоактивные элементы. В настоящее время были обнаружены следующие естественные радиоактивные элементы.

Таблица 118

Радиоактивные элементы	Период полураспада	Конечные продукты	Радиоактивные элементы	Период полураспада	Конечные продукты
H ³ (β)	12,4	He ³	Nd ¹⁵⁰ (β)	5 · 10 ¹⁰	Pm ¹⁵⁰
C ¹⁴ (β)	5,568 · 10 ³	N ¹⁴	Sm ¹⁴⁷ (α)	6,7 · 10 ¹¹	Nd ¹⁴³
K ⁴⁰ (β)	1,31 · 10 ⁹	Ca ⁴⁰	Lu ¹⁷⁶ (β, γ)	3,78 · 10 ¹⁰	Hf ¹⁷⁶
(k)		A ⁴⁰	W ¹⁸⁰ (α)	2,2 · 10 ¹⁷	Hf ¹⁷⁶
Ca ⁴⁸ (β)	2 · 10 ¹⁶	Sc ⁴⁸	Re ¹⁸⁷ (β)	4 · 10 ¹²	Os ¹⁸⁷
Rb ⁸⁷ (β)	4,5 · 10 ¹⁰	Sr ⁸⁷	Bi ²⁰⁹ (α)	2,7 · 10 ¹⁰	Tl ²⁰⁵
Zr ⁹⁶ (β)	6,2 · 10 ¹⁶	Nb ⁹⁶	Th ²³² (α, γ, e)	1,389 · 10 ¹⁰	Pb ²⁰⁸ , He ⁴
In ¹¹⁵ (β)	6 · 10 ¹⁴	Sn ¹¹⁵	U ²³⁵ (α, γ)	7,13 · 10 ⁸	Pb ²⁰⁷ , He ⁴
Sn ¹²⁴ (β)	1,5 · 10 ¹⁷	Sb ¹²⁴	U ²³⁸ (α, γ, e)	4 · 498 ⁹	Pb ²⁰⁶ , He ⁴
Te ¹³⁰ (β)	1,4 · 10 ²¹	I ¹³⁰	и др.		
La ¹³⁸ (β, k, γ)	7 · 10 ¹⁰	Ba ¹³⁸			

Ниже рассматривается содержание и поведение в почвах лишь сильно радиоактивных элементов, а именно U, Th, Ra, Io и некоторых других промежуточных продуктов их радиоактивного распада, радиоактивных эманаций. Что касается слабо радиоактивных изотопов H³, C¹⁴, K⁴⁰, Rb⁸⁷ и др., помещенных в таблице, то их поведение в почвах повторяет геохимическую историю соответствующих нерадиоактивных изотопов. Сильно радиоактивные элементы последнего периода таблицы Менделеева U²³⁸, U²³⁵, Th²³² (и Np²³⁷) являются родоначальниками четырех семейств радиоактивных изотопов (рис. 8).

За исключением большинства радиоактивных изотопов нептунииевого семейства, все остальные были обнаружены в породах и почвах.

Радиоактивный распад идет по экспоненциальному закону, и число новых атомов может быть рассчитано из соотношения $Nt = N_0 e^{-\lambda t}$. Продукты радиоактивного распада находятся в радиоактивном равновесии. Но это идеальный случай. В природных условиях, особенно в почвах, приходится чаще встречаться, как мы сейчас увидим, с некоторым нарушением этого равновесия вследствие различного влияния многочисленных факторов на разные изотопы, имеющие различные химические свойства.

В горных породах содержатся следующие количества U, Th, Ra (в %):

Породы	Ra	U	Th	Th/U
Ультраосновные	1 · 10 ⁻¹²	3 · 10 ⁻⁶	6 · 10 ⁻⁴	?
Основные	2,7 · 10 ⁻¹¹	8 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁴	~ 4
Средние	6 · 10 ⁻¹¹	1,8 · 10 ⁻⁴	7 · 10 ⁻⁴	~ 4
Кислые	1,2 · 10 ⁻¹⁰	3,5 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻³	~ 5
Осадочные (сланцы и глины)	1 · 10 ⁻¹⁰	3,2 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻³	~ 4

Что касается содержания всех других радиоизотопов, то для них нет прямых определений (кроме эманаций). Их количество может быть рассчитано, если исходить из того, что они в породах находятся в радиоактивном равновесии с материнским элементом.

В гранитах и других кислых породах содержание U и Th (и, соответственно, Ra) на полпорядка выше содержания их в основных породах. Отношение Th/U колеблется обычно от 3 до 5. В породах U находится в четырехвалентном состоянии благодаря близости ионных радиусов с Th^{4+} (и редкими землями), и поэтому они встречаются вместе. Они образуют в породах акцессорные минералы. U и Th распределяются и по ряду главных пороодообразующих минералов. Первичная урановая руда обычно представлена смолкой, уранинитом. Ториевые минералы, например монацит, нередко образуют богатые россыпи.

В результате разрушения горных пород и рудных залежей Ra и U относительно легко переходят в водные растворы. Th не дает легко растворимых соединений, и конечным продуктом его метаморфизма является окись тория, образующая россыпи — пески. Его геохимическая история находится вне водных растворов, как резюмирует поведение Th В. И. Вернадский в своих «Очерках геохимии», где он подробно останавливается на геохимии радиоактивных элементов.

При переходе U в водные растворы биосферы под влиянием кислорода воздуха он легко переходит в шестивалентную форму, образуя ион UO_2^{2+} .

Следует отметить, что уран частично переходит в раствор из гранитов при обработке их слабой кислотой, например щавелевой и др., и даже горячей водой.

Таким образом, Rn (Tn, An), U и Ra относительно легко переходят в растворы, поэтому в зависимости от природных условий некоторые наземные воды (озера вблизи месторождений урана) и подземные (пластовые) воды обогащаются либо на Rn (радоновые воды), либо на Ra (радиевые воды), либо на U (урановые воды), или, наконец, содержат их все вместе. Эти воды, особенно в природных условиях, испаряются и могут обогащать почвы U (и Ra), а иногда приводят к образованию нерастворимых соединений с UO_2^{2+} , в результате чего образуются вторичные месторождения урана.

Радиоактивный распад сопровождается излучением α -, β - и γ -лучей. В результате распада в каждом семействе образуются короткоживущие эманации Rn, Tn и An — радиоактивные газы. В результате их распада образуются Pb^{206} , Pb^{208} , Pb^{207} и He^4 ; α -, β - и γ -лучи ионизируют воздух. Поэтому по ионизационному току, образуемому под влиянием α -, β - и γ -излучений радиоактивных веществ, можно измерить их количества.

Наиболее частым методом определения радиоактивности в почвах, породах и т. д. является измерение ионизационного тока, производимого α -частицами, причем пользуются обычно электрометром или электроскопом. Однако при этом определяется весь ионизационный эффект, вызываемый U, Th, AcU и всеми их продуктами распада. Можно определить общую радиоактивность пород и по β -излучению или по γ -излучению (и по ним вместе), пользуясь счетчиком Гейгера — Мюллера. Этот метод обнаружения и определения урана и тория за последние десятилетия получил широкое распространение.

Общая радиоактивность пород или почв, определенная каким-либо из указанных выше методов, не дает точного представления о том, чем она вызвана — содержанием какого именно радиоактивного элемента. Эти определения имеют лишь сравнительное значение; ими часто пользуются. Так, например, очень часто в качестве характеристики радиоактивности почвы измеряют эманационным методом содержание эманаций в почве, образовавшихся в результате радиоактивного распада Th, U, AcU. Отсюда эманации проникают в воздух.

Для определения урана и тория известны различные методы, основанные на измерении их радиоактивности по продуктам распада, по осколкам деления, химическим путем, по люминесценции UO_2^{2+} в ультрафиолете и т. п. В настоящее время они хорошо описаны, и мы не намерены на них здесь останавливаться.

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭМАНАЦИИ

Между содержанием эманации в воздухе и в почвенном воздухе существует известная зависимость. Эманации диффундируют из почвы в атмосферу. Содержание эманаций в почвах зависит от сезона и от характера этих почв — структуры, текстуры (плотная, рыхлая и т. п.), — определяющего способность к диффузии этого газа в атмосферу. Поэтому одни почвы будут удерживать эманации, другие быстро терять. Например, замерзшие почвы, торфа, глинистые почвы показывают больше Rn, чем, например, влажные пески, где Rn свободно диффундирует и извлекается движущимися почвенными водами. Почвы, которые хорошо промываются, бедны Rn. Сухие почвы относительно более радиоактивны. С глубиной количество Rn обычно увеличивается. Почвы, богатые коллоидной фракцией, более радиоактивны, и т. д. Естественно, что почвы, содержащие более высокие количества U, Th, содержат и больше эманации Rn, Tn, An.

Интересно отметить, что радиоактивность почв не коррелируется с содержанием CaCO_3 и органического вещества. Известны многочисленные определения Rn в почвенном воздухе (табл. 119).

Таблица 119
Содержание радона в почвах

Почвы	$\frac{\text{кюри}}{\text{см}^3} \cdot 10^{-12}$	Авторы
Великобритания		
Разные почвы	0,25	Satterly, 1912
» »	0,16	Smith, Wright, Smith, 1912
США		
Разные почвы	0,24	Sanderson, 1912
» »	0,63	Kovach, 1944
Голландия		
Разные почвы	—	Sizoo, 1947
Новая Зеландия		
Разные почвы	0,20	Marsden, Watson — Munro, 1944
Франция		
Разные почвы	—	Lepape, 1935
Германия		
Разные почвы	0,008	Kähler, 1914
» »	0,07–0,28	Gockel, 1908
» »	0,25–1,20	Oluje, 1918
Австрия		
Почвы с поверхности до 150 см		Bender, 1934
Швеция		
Разные почвы		Norinder и др., 1952

Из этих данных следует, что обычно в почвах находят радиоактивность, определенную указанным образом и равную около $n \cdot 10^{-13}$. Известны более ранние определения*.

О свойствах почвы относительно удержания эманаций судят по так называемой величине эманирования, т. е. количеству эманаций, выделяемых наружу частицами сухой почвы. Так, В. И. Баранов нашел (в процентном отношении количеств выделяющихся эманаций к полному количеству образующихся из Th и U, находящихся в почвах) следующие величины (табл. 120).

Как мы уже говорили, продукты радиоактивного распада U и Th, в частности и эманаций, не находятся в почвах в радиоактивном равновесии с материнским веществом. Поэтому указанные определения общей радиоактивности не дают представления о количественном содержании U, Th, Ra в почвах и их геохимическом поведении.

Таблица 120
Эманирование торона и радона
(в %)

Почвы	Tn	Rn
Торфяная почва, болотистая тундра	18	53
Почва горной тундры	100	87
Подзолистая	46	36
» »	40	24
Среднеподзолистая суглинистая	31	18
Светло-каштановая	26	30
Суглинистый чернозем	66	40
Серозем пустыни	23	22
Краснозем	49	47
» »	51	52

Для определения в почвах U, Th и других приходится переводить почву после соответствующей подготовки в раствор — накапливать эманации, находящиеся в равновесии с радиоактивным элементом, и измерять их по эманационному методу. Так как период полураспада эманаций Rn и Th различен, то можно таким образом определить количество U и Th в данном образце почвы или прибегают к другим методам после выделения урана и тория.

Нами было изучено распределение Ra, Th и U в почвах главным образом Русской равнины. Первое определение Ra и Th в почвах было сделано в нашей лаборатории В. И. Барановым с С. Г. Цейтлин, а U — М. П. Белой.

РАДИЙ

Рассмотрим сначала распределение Ra в почвах.

Данные содержания Ra в верхнем горизонте А разных почв СССР приводятся в табл. 121.

* Д. И. Менделеев в своих «Основах химии» (стр. 733, изд. 8) писал: «А. В. Пель открыл, что силурийская почва Царского Села ок. СПб обладает некоторой степенью радиоактивности, а она, по-видимому, влияет на рост многих растений и на состояние здоровья людей». См. также Шенк (Schenk) (1906), Гокель (Gockel) (1910–1914) и список работ по содержанию Rn в почвах у Ковач (Kovach), затем работы Морита (Morita) (1943), Аливерти (Aliverti) (1949) и др.

Таблица 121
Содержание радиоактивных элементов в горизонте А разных почв
(в % на сухую почву)

№ разреза	Почвы	Ra · 10 ⁻¹⁰	U · 10 ⁻⁴	Th · 10 ⁻³	Io в ед. равнов. U · 10 ⁻⁴	Сдвиг равновесия, в %			$\frac{\text{Th}}{\text{U}}$
						$\frac{\text{Ra}}{\text{U}}$	$\frac{\text{Io}}{\text{U}}$	$\frac{\text{Ra}}{\text{Io}}$	
42	Почва горной тундры (Хибины)	1,1	3,0	0,8	(1,9)	110	63	174	2,7
35	Среднеподзолистые (Москва)	0,9		0,5					
46	Подзолистая (Москва)	1,0	2,6	1,2	(L5)	116	60	200	4,6
37	Подзолистые на ленточных глинах (Ленинград)	0,8	3,0	1,0	2,3	80	77	104	3,3
2	Серая лесная (Тульская обл.)	1,0	3,2	1,2	3,3	94	103	91	3,8
15	Светло-каштановая (Сев. Кавказ)	1,0	3,0	1,0	(1,9)	100	63	157	3,3
5	Суглинисто-черноземная (Воронежская обл.)	0,8	4,0	1,0	2,1	60	52	114	2,5
23	Бурые лесные (Тульская обл.)	0,75							
19	Серозем пустынный (г. Буденновск)	0,5							
32	Краснозем (Батуми)	1,1	4,0	1,0	(1,2)	82	30	275	2,5

Примечание. Для U средние цифры из ряда параллельных определений химическим и люминесцентным методами и по их; Th — по Th; Io — по методу, разработанному Л. А. Кузьминой.

Содержание Ra колеблется в пределах $0,5 \cdot 10^{-10}$ до $1,1 \cdot 10^{-100\%}$.

Более песчанистые почвы (разрез № 61) наиболее бедны Ra. Глинистые почвы более богаты Ra. В табл. 123 показано содержание Ra в разных горизонтах ряда профилей почв. Серые лесные почвы (разрез № 61) содержат максимум Ra в подпочве, и к верхним горизонтам количество Ra убывает (в 3 раза). Тот же характер распределения в почве (разрез № 64/38) выщелоченного чернозема и др.

Почвы (разрезы № 62/15 и 65/36) показывают явное повышение Ra в направлении к верхним горизонтам. Материнская порода почв — доломиты и известняки. В них содержание Ra ниже, чем в верхних почвенных горизонтах. Почвы, образованные на карбонатах, обогащаются Ra; почвы, образованные на изверженных породах, содержат одинаковое количество или беднее Ra, чем эти породы. При этом, как мы видим из анализа почв на карбонатах (см. табл. 123), количество Ra не связано с содержанием Ca в разных горизонтах этих почв. Оно может быть объяснено (разрез № 65/36) тем, что CaCO_3 с разрушением породы извлекается растворами, а Ra частично остается на месте вследствие фиксации его в решетке BaSO_4 . Миграция Ra с растворами зависит от Ba^{2+} . Ra захватывается осадками BaSO_4 . Подобно Ca^{2+} ионы Ra^{2+} могут сорбироваться на почвенных коллоидах. Поэтому отмечается рост радиоактивности почв пропорционально содержанию в них коллоидной фракции. Имеющиеся определения Ra Стоклязы (для почв Чехословакии) показали колеба-

ния от $3,8 \cdot 10^{-10}$ до $1,0 \cdot 10^{-11}\%$, в среднем (35 почв) $1,5 \cdot 10^{-10}\%$ Ra. При этом почвы на массивных горных породах, как гранит, более богаты Ra, чем на основных или осадочных породах, например песках. В верхних 50 см, как правило, содержание Ra было несколько выше, чем в подпочве (ниже 50 см). В общем среднее содержание Ra в почвах равно или несколько ниже среднего содержания Ra в породах. Табл. 122 дает представление о содержании Ra в зарубежных почвах.

Таблица 122
Содержание Ra в почвах
(в %)

Почвы	Пределы содержания	Среднее содержание	Автор
С С С Р			
Почвы разных зон Русской равнины (18)	$2,8 \cdot 10^{-11}$ – $1,1 \cdot 10^{-10}$	$0,85 \cdot 10^{-10}$	
Почвы Крыма (9)	$1 \cdot 10^{-11}$ – $1,3 \cdot 10^{-10}$	$0,7 \cdot 10^{-10}$	Цейтлин, 1941
В е л и к о б р и т а н и я			
Почвы Ирландии (2)	$1,3 \cdot 10^{-10}$ – $2,9 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	Fletcher, 1912
Почвы Англии (1)	$8 \cdot 10^{-12}$		Satterley, 1912
С Ш А			
Разные почвы (14)	$8 \cdot 10^{-11}$ – $2,8 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	Moore, 1914
Ч е х о с л о в а к и я			
Разные почвы (35)	$1 \cdot 10^{-11}$ – $3,8 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	Stoklasa, 1932
И с п а н и я			
Разные почвы (11)	До $2,37 \cdot 10^{-8}$ (?)	$1,5 \cdot 10^{-10}$	Sancher, Serrano и др., 1946

Имеются указания [Юнг (Yung), Гокел (Gockel), Юсупова] на более высокое, до $5 \cdot 10^{-10}\%$, содержание Ra в лёссах и в почвах на лёссах. Вопрос этот, однако, недостаточно изучен.

УРАН

Под влиянием кислорода, растворенного в природных водах, U разрушающихся горных пород или месторождений окисляется и переходит в раствор:



Многие соли, образующиеся ионом $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ в большом диапазоне pH = 2–8 легко растворимы (например, со щелочами) и поэтому соединения уранила далеко выносятся водными потоками, заражая породы и почвы. В бессточных областях: в озерах, болотах, рыхлых породах и почвах при этом может происходить накопление U. Этому благоприятствует аридный климат, с другой стороны — образование уранилом нерастворимых солей-минералов с CaO, PO_4^{3-} , Cu, V_2O_5 и др. — подобных отениту, карнотиту, тюямуниту, торберниту и многим другим так называемым вторичным минералам U. Так образуются, в конце концов, вторичные залежи U. Хорошо известно нахождение повышенных количеств U во многих сланцах, углях, торфах. Очень своеобразную роль в миграции U играет органическое вещество природных вод и почв. Наблюдался параллелизм содержания U в сланцах, известняках и т. п. с содержанием в них органического вещества. Действительно, растворы уранила

задерживаются на торфе, буром угле, гниющем дереве и т.д. Уран из растворов при известных условиях может быть коагулирован с гуминовыми и фульвокислотами. По-видимому, во всех этих реакциях могут образоваться как прочные химические соединения U в виде гуматов, фульватов и др., так и абсорбционные соединения между солями U и веществом угля, гумуса и т.д. Было показано, например, что гуматы и фульваты U по-разному ведут себя при разных pH. Именно фульваты наиболее легко растворимы в значительном диапазоне pH.

Следовательно, органическое вещество почв в зависимости от его характера и условий среды, например, pH может способствовать и фиксации части U и частичному выносу U с гумусовыми водами.

При этом U^{VI} дает легко коагулируемые соединения с природным гуминовым и др. веществом. Иными словами, не всегда, по-видимому, требуется для фиксации U органическим веществом его восстановление до U^{IV} . Это превращение может идти и позже в стадии диагенеза. Однако безусловно в почвах и породах с большим количеством органического вещества и, особенно H_2S , в водных растворах идет процесс восстановления $UO_2^{2+} \rightarrow U^{4+}$. Ион U^{4+} дает значительно менее растворимые соединения и поэтому его миграция ограничена. Можно думать, что в тех прибрежных зонах морей, где отлагаются темные осадки дна моря с водородным процессом, отлагается пирит и т.п. — фиксации U способствует его превращение в U^{4+} . Возможно, что и другие многовалентные ионы, как Mo, V и другие, нередко концентрируются в осадках морей, могущих претерпевать те же превращения $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{IV}$; $V^V \rightarrow V^{III}$.

Исключительное значение в смысле фиксации ионов в виде твердых осадков и образования минералов в рыхлых породах коры выветривания, почвах играет ион PO_4^{3-} , особенно в присутствии ионов Ca, Pb, Cu. Таким путем образуются минералы: отенит — $Ca(UO_2)_2PO_4 \cdot 10H_2O$, торбернит — $Cu(UO_2)_2PO_4 \cdot 12H_2O$; ренардит — $Pb(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 7H_2O$, ураноцирцит — $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и др. Аналогичную роль по отношению к UO_2^{2+} играют и ионы VO_4^{3-} и AsO_4^{3-} . Известно также накопление U благодаря этому же процессу в костях ископаемых рыб, биогенных морских фосфатах и т.п. Известны, наконец, месторождения урана и среди осадочных фосфоритов.

Но U выносятся с водными потоками не только в виде уранил — иона, U^{IV} или соединений с органическим веществом — глинистые частицы, взвешенные в воде, муть, также несут на себе сорбированный U.

В почвах нормальных U был обнаружен лишь качественно. При этом, прямое определение U в почвах обнаруживало его в ничтожно малых количествах*. С другой стороны производили расчет содержания U по содержанию в почвах Ra, исходя из представления о радиоактивном равновесии. Как мы сейчас увидим, прямое определение U** в почвах указывает на его содержание, близкое к содержанию в породах и некоторое нарушение отношений U/Ra.

К почвам, богатым ураном, вернемся несколько ниже. Содержание U в почвах приводится в табл. 121 и табл. 123.

В верхних горизонтах почв — горизонте А — содержание U одного порядка $10^{-4}\%$, в среднем близкое к среднему содержанию U в породах земли. Строго говоря, мы не можем сравнить содержание U в почвах с содержанием его в глинах и др. осадках Русской платформы, поскольку для последних U был определен не прямо, а по Ra,

* См., например, у Тиссен-Борнемица (Thyssen-Bornemisza) в почвах — около $5 \cdot 10^{-7}\%$; то же у Гофмана (Hoffmann'a).

** В первом издании (табл. 115 и 116) при наборе вкрались ошибки.

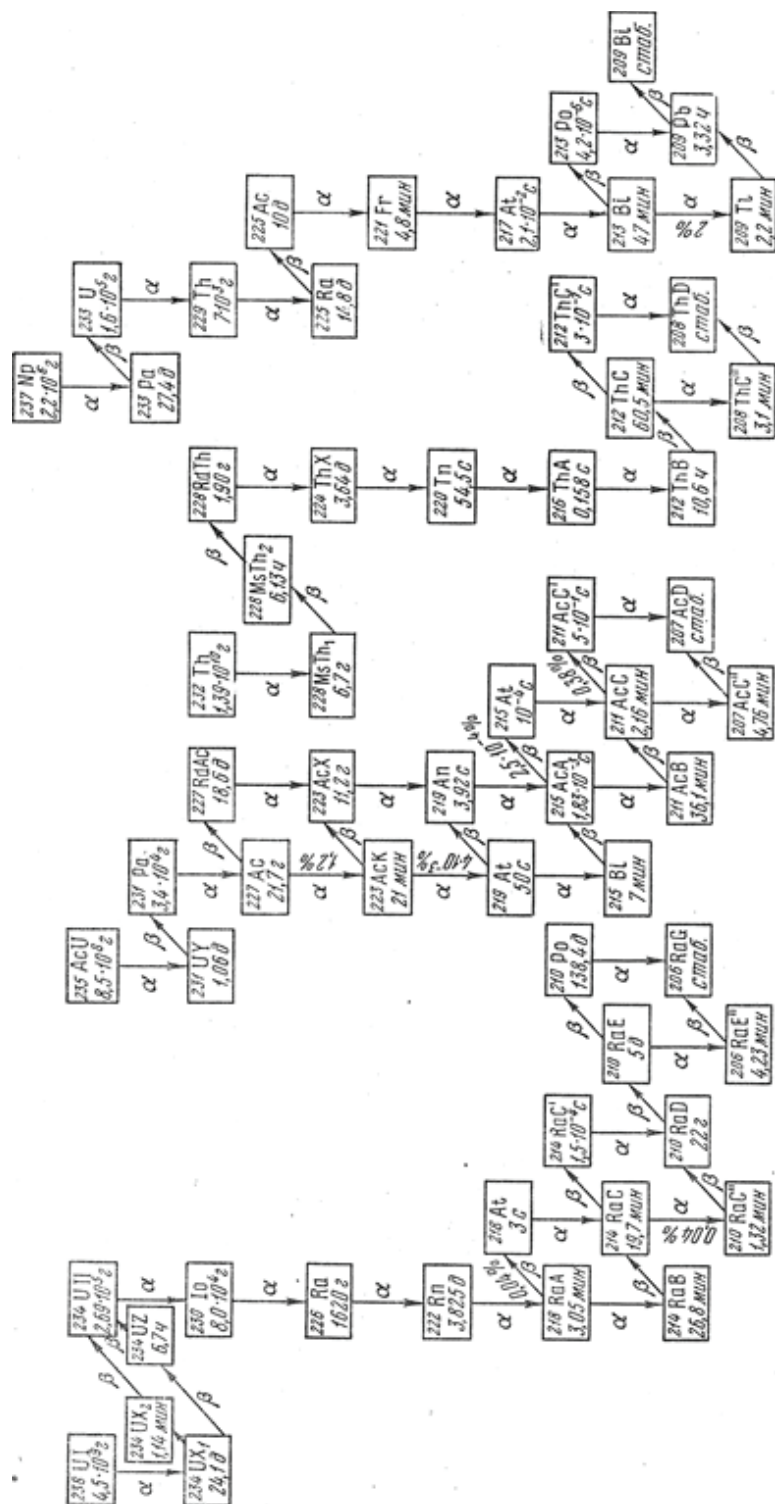


Рис. 8. Радиоактивные семейства.

В прямоугольниках ниже каждого химического элемента дан период полураспада в годах (г.), днях (д.), часах (ч.), минутах (м.), секундах (с.)

исходя из представления о радиоактивном равновесии.

Наибольшее содержание U отмечается в горизонте А почв.

По вертикальному профилю почв — подпочвы несколько богаче ураном. Но верхние горизонты параллельно повышению содержания органического вещества дают и наиболее высокие содержания U, см. разрез № 2.

Можно с большой уверенностью предполагать, что и в верхних горизонтах крымских почв на карбонатах (№№ 62/15 и 65/36) параллельно высокому в них содержанию Ra — имеется и относительно высокое по отношению к подстилающим породам содержание U.

Таблица 123
Распределение радиоактивных элементов по профилю почв
(в %)

№ разреза	Почвы	Глубина, см.	Ra · 10 ⁻¹⁰	U · 10 ⁻⁴	Th · 10 ⁻³	Io · 10 ⁻⁴	$\frac{Th}{U}$
61	Серая лесная (Казань)	0–0,2	0,28		0,6		
		2–22	0,48		0,6		
		22–48	0,62		1,0		
		48–95	0,86		0,87		
		95–201	0,93		1,45		
2	Выщелоченная серая лесная (Тульская обл.)	0–5	1,0	3,2	1,2	3,3	3,8
		40–45	1,1	2,4	0,9	2,6	3,7
		100–105	1,0	2,4	1,2	2,5	5,0
		105 и глубже	1,1	2,7	1,2	2,7	4,5
62/15	Бурая лесная на диорите, (г. Чашны — Бурун — Урага, Крым)	0–10	0,32	—	0,22		
		50–55	0,22		0,21		
		Порода (доломит)	0,11		0,06		
63/144	Бурая лесная на диорите (г. Кастель, Крым)	0–10	0,92		0,32		
		40–60	0,60		0,23		
		Порода (диорит)	0,21		0,41		
64/38	Выщелоченный чернозем на изверженных породах (Карадаг, Крым)	0,11	0,41		0,56		
		20–26	0,35		0,47		
		Порода (изверженная)	0,52		0,33		
65/36	Краснозем на известняке (Никитский сад, Красный Чаир, Крым)	0–11	1,9		6,5		
		20–30	1,34		1,21		
			0,83		0,91		
		Порода (известняк)	35–50	0,29	0,015		

Очевидно, поведение U в разных типах почв будет различным. Необходимы новые исследования.

В почвах, расположенных вблизи урановых месторождений, происходит значительное накопление урана. Примером могут служить почвы на плато Колорадо в США и др. Исследование подобных почв показывает содержание U до $n \cdot 10^{-2}\%$. Уран находится здесь обычно в виде минералов карнотита и др.

Часть U легко извлекается из подобных почв слабыми кислотами и даже водой.

На подобных почвах растительность содержит значительные количества U. Как показал нам опыт, вместо нормального содержания U в растениях $n \cdot 10^{-8}\%$ или около $5 \cdot 10^{-7}\%$ в золе, некоторые из них содержат до $n \cdot 10^{-2}\%$ U в золе. Совершенно то же наблюдала Кэннон (Cannon) для растений с урановых месторождений — плато Колорадо и др.*.

При этом, главная масса U накапливается в корнях. Это объясняется, по-видимому, тем обстоятельством, что U в виде нерастворимых солей (Ca)-уранилфосфатов откладывается на корнях растений и лишь небольшая часть U попадает в соки растений. Кэннон наблюдала в Колорадо, что некоторые виды растений — астрагалы, особенно сильно концентрируют U и предложила ими пользоваться в качестве растений-индикаторов на U.

ТОРИЙ

Содержание Th в почвах Русской равнины и крымских почвах колеблется в пределах одного порядка от $2,3 \cdot 10^{-4}$ до $14 \cdot 10^{-4}\%$, т.е. несколько ниже, чем, например, содержание тория в глинистых осадках Русской платформы.

По профилю почв Th распределяется очень характерно. Почвы, образовавшиеся на изверженных породах, содержат максимум Th в нижних горизонтах, в подстилающей породе. Почвы, образовавшиеся на карбонатных породах, имеют максимум Th в верхних горизонтах почв. Это особенно рельефно видно на примере краснозема, развитого на известняке (разрез № 65/36), и лесной почвы, развитой на доломите (разрез № 62/15). Содержание Th увеличивается в 40 раз. При этом его количество растёт от породы к верхним горизонтам почв параллельно увеличению в том же направлении полуторных окислов в почве. Очевидно, что Th аксессуарных минералов вместе с полуторными окислами в виде так называемой terra rossa после растворения известняка остается на месте и обогащает тот или иной почвенный горизонт. Заметим кстати, что в карбонатных породах, как мы нашли, количество тория пропорционально количеству нерастворимого остатка. Так как ThO_2 и его соединения не растворимы (в условиях почв), а при выветривании почвообразующих пород минералы с Th трудно разрушаются, то во всех случаях повышение Th в почвенных горизонтах, очевидно, объясняется накоплением этих продуктов. Отношение Th : U, близкое для массивных пород, обычно к 4, для осадочных пород резко нарушается вследствие разных свойств этих химических элементов, а именно: извлечение U водами и концентрация Th в песчанистой фракции истертого материала. По Баранову и Ланеру (Lahner) эти отношения для известняков, доломитов и подобных пород колеблются очень широко (от 3 до 80). То же мы наблюдаем для почв, где отношения Th : U колеблются от 2,5 до 5. При этом наибольшее значение этого отношения имеют почвы, где идет подзолообразовательный процесс (разрезы № 35, 46, 61, а также

* См. доклады на эту же тему на XX сессии Геолог, конгресса в Мексике, 1956 г. Куломб (R. Coulomb), Марраццино (A. P. Marrazzino), Холланд (D. H. Holland'a), Вар-рэн (R. D. Varrin) и др., а также Кэннон (Cannon H. L.), Клейнами (Kleinhampl F. I.), Андерсон (Anderson R. Y.) и Куртц (Kurtz E. B.) на Женевской конф. по мирному использованию атомной энергии, 1955 г.

и 2). В процессе интенсивного выветривания U больше извлекается, направляемый вниз и в сторону почвенными водами, а Th, наоборот, в большом количестве остается на месте. Возможно, при известных условиях отношение Th : U для почв может служить показателем интенсивности процессов выветривания. Определений тория в почвах, помимо изложенных выше, нам неизвестно. Поэтому для детальной картины поведения Th в почвах необходимы новые определения. В почвенных растворах Th обнаружить не удалось. Неизвестно накопление Th и в растениях.

ИОНИЙ

В табл. 121 приведены данные, полученные Л. А. Кузьминой по прямому определению Io в горизонте А разных почв.

Ионий — изотоп тория и поэтому его поведение различно по сравнению с ураном. Это особенно хорошо видно из поведения Ra, Io, Th и U в водных растворах — например в воде океана. В верхних слоях воды океана в 5 раз меньше радия, чем требуется по равновесию с ураном. Это указывает на неравномерное увлечение радиоактивных элементов в донные осадки.

Объяснение находится в том, что Io, вместе с Th на гидроокисях Mn, Fe и Si преимущественно увлекается в донные осадки. Кстати сказать, в морской воде отношение Th/U ~ 0,2, тогда как в породах оно ~ 4, а в почвах ~ 3,7. В осадках, в верхних их слоях, пелагене, Io становится источником Ra. Отсюда высокая радиоактивность пелагенов. Схема процесса изображена ниже. Возможно, по тому же механизму Io сорбируется в почвах на гидроокисях железа, обогащая, например, горизонт вымывания подзолистых почв, являясь здесь также источником вновь нарождающегося неравновесного с ураном радия. Приведем распределение Io по профилю почвы № 2.

Наибольшее количество Io в разрезе № 2 падает на породу (горизонт D) (рис. 9).

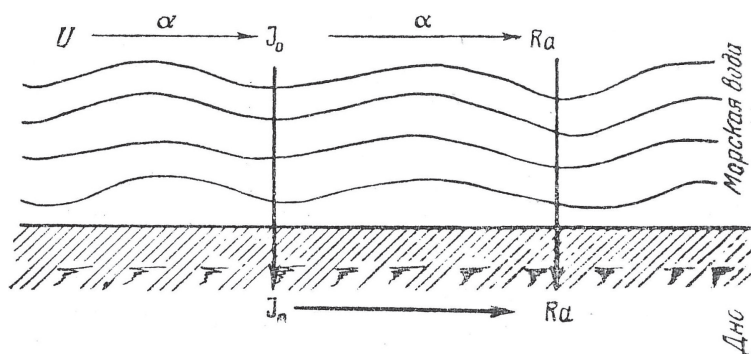


Рис. 9. Схема миграции иония и радия в морях.

Вертикальный разрез почвы № 2	Почвенный горизонт, см.	Io, % (в ед. равнов. U)
Темно-серого цвета, рыхлая	A, 0–5	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Буровато-серая.....	B, 40–45	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Глинист., мерг. делюв.....	C, 100–105	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Порода (глины).....	D, свыше 105	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Некоторые выводы

В общем в зональных почвах Русской платформы содержание Ra, U и Th несколько ниже, чем среднее содержание их в горных породах. Причем в разных почвах содержание Ra колеблется до 7 раз. Более однообразно содержание U и Io, хотя колебания достигают 1,5–2 раз. Менее других колеблется содержание в почвах Th. В общем содержание Ra, Io, U, Th в почвах, развитых на изверженных горных породах, глинах, сланцах, увеличивается к породе. В почвах, развитых на карбонатах, содержание радиоактивных элементов увеличивается к верхним горизонтам почв. Отношение Th /U имеет тенденцию к уменьшению, т.е. к некоторому относительному обогащению почв U. Естественно, что почвы, находящиеся в областях уранового оруденения, имеют наименьшие отношения Th/U.

Накопление U в почвах несомненно связано с количеством органического вещества и тонкой фракцией, но нет еще достаточных статистических данных в этом направлении.

Поведение Ra во многом зависит от присутствия сульфатов и Ba^{2+} в почвенных растворах. Возможно, в наших засоленных сероземах имеет место фиксация Ra благодаря этим условиям.

По вертикальному разрезу почв поведение всех радиоактивных элементов весьма разнообразно — в зависимости от типа почв.

Можно сравнить профили почвенных разрезов № 2 и 61 с подзолообразовательным процессом с крымскими почвами 62/15 и 65/36, развитыми на карбонатных породах. Поведение радиоактивных элементов совершенно противоположно. В первых почвах особенно 61 — тенденция к увеличению Ra, Io, Th и U к нижним горизонтам, к породе; во-вторых — явное накопление по сравнению с породой Ra, Th и U в верхних горизонтах почв.

Данные, приведенные в табл. 123, показывают, что в почвах, как правило, нарушено радиоактивное равновесие между Ra/U и Ra/Io и в свою очередь между Io/U. Что касается равновесия радиоактивных продуктов, образующихся из Ra вследствие частичной потери газов Rn, Tn, An — эманаций не существует.

Таким образом, в почвах с разным почвообразовательным процессом распределение и миграция радиоактивных элементов идут разным образом. При известных ограничениях величина Th/U в различных почвенных горизонтах и степени нарушения радиоактивного равновесия Ra/U; Io/U и Ra/Io в них могут быть прекрасными показателями характера почвообразовательного процесса и его интенсивности.

17. ПРОЧИЕ РАССЕЯННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОЧВАХ

Бериллий, скандий, галлий, индий, таллий, германий, ниобий, тантал, сурьма, висмут, ртуть, рений, золото, серебро и платина

БЕРИЛЛИЙ

При разрушении массивных пород Be остается (вместе с Al) в глинном материале (до $10^{-3}\%$), бокситах и т.п., вследствие близости свойств, например, ионного потенциала и др. (см. рис. 5). Поэтому его больше в глинистых почвах и мало, например, в известковых почвах. Свэн для 36 профилей почв Шотландии указывает содержание $Be < 5 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}\%$, в среднем — $6 \cdot 10^{-4}\%$. Ряд других исследователей указывают порядок содержания Be в почвах $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ на основе полуколичественных определений. Нужно ожидать повышения содержания Be в почвах по сравнению с его содержанием в магматогенных породах.

Клаффи указывает в известковой почве $7 \cdot 10^{-4}\%$ Be. Однако известны почвы с большим количеством Be в районах месторождений бериллиевых минералов. На этих

почвах возможно появление так называемого «бериллиевого рахита» у животных. Избыточное введение в организм животных солей Be приводит к образованию фосфата бериллия, который выбрасывается кишечником. Вследствие этого происходит повышенная потеря фосфатов и, в результате, появление «рахита». Систематических определений Be в почвах совершенно недостаточно.

СКАНДИЙ

В основных и ультраосновных породах содержание скандия выше, чем в кислых. Поэтому можно ожидать, что в почвах, развитых на основных породах, содержание Sc также будет повышенное. В почвах Шотландии Свэн нашла до $2 \cdot 10^{-3}\%$ Sc, в среднем — $7 \cdot 10^{-4}\%$ Sc.

ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ И ГЕРМАНИЙ

Все эти химические элементы являются действительно рассеянными элементами. Они встречаются в массивных и осадочных породах в очень малых количествах (в %):

	Ga	Ge	In	Tl
Гранит	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Базальт	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	$2 \cdot 10^{-5}$
Глины	$4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	—	—
Среднее содержание в земной коре.....	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Все они накапливаются, как правило, в сульфидах цинка, свинца и др.

ГАЛЛИЙ

Ga обычно сопровождает Al и содержится во всех алюмосиликатных породах в отношении Al : Ga около 5000, т.е. около $2 \cdot 10^{-3}\%$ ($Rf\ Ga = 0,62 \text{ \AA}$, $Rf\ Al = 0,57 \text{ \AA}$). Поэтому там, где имеется накопление Al, относительно повышается и содержание Ga. В почвах Ga обнаруживается постоянно при спектральном исследовании их химического состава. Нам представляется, что содержание его в почвах составляет цифру порядка $n \cdot 10^{-3}\%$. На этот порядок указывают также Митчелл и Свэн для шотландских почв и Клаффи для известняков. В почвах Ланкашира было найдено (в четырех разрезах) от $2 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$, в среднем — $3,2 \cdot 10^{-3}\%$ Ga. В шотландских почвах было найдено от $1,2 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-3}$, в среднем — $4 \cdot 10^{-3}\%$ Ga, т.е. почти в 2 раза выше, чем в магматогенных породах. В глинистых осадках Ga также обогащается до $4 \cdot 10^{-3}\%$.

Более подробную, но качественную картину распределения Ga в почвах указывает Пеличек для чехословацких почв. Он также (в 60 образцах) всегда отмечал Ga. Только серпентиновые почвы и отчасти редзины (богатые CaCO_3) содержат значительно меньше Ga. Тяжелые, глинистые почвы наиболее богаты Ga. Наблюдается известная дифференциация Ga по горизонтам подзолистых почв: верхний горизонт A беден Ga; в горизонте вымывания (B) заметно больше Ga, что указывает на миграцию Ga по профилю почв, известную его подвижность. В других почвах эту дифференциацию заметить нельзя. Отметим, кстати, что содержание галлия в почвах заметно выше германия.

ИНДИЙ И ТАЛЛИЙ

В кристаллических породах таллий одновалентен и содержание его коррелируется с содержанием Rb ($\text{Rb}_2\text{O}/\text{Tl}_2\text{O} \sim 100$).

В осадочных породах, в условиях высокого окислительного потенциала, он, воз-

можно, находится в виде Tl^{3+} — например, в марганцевых осадочных рудах. Tl^{+} дает растворимые соли и поэтому происходит его рассеивание.

Для Tl имеются единичные указания на обнаружение его линии при спектральном анализе почв. In ни разу не был обнаружен в почвах. Содержание Tl, по-видимому, выше вероятного содержания In в почвах и составляет примерно $10^5\%$.

ГЕРМАНИЙ

Германий является аналогом кремния. При разрушении пород германий частично увлекается гидратами Fe и других металлов. Поэтому содержание германия в некоторых железных рудах повышено. Особенно хорошо известно накопление германия в каменных углях, почвенном гумусе, торфах и даже нефтях. При сжигании угля и т. п. в атмосферу с топочными дымами и газами ежедневно выбрасываются тысячи тонн германия.

В почвах, по нашим ориентировочным определениям, германия находится около $10^{-4}\%$, по Митчеллу (Mitchell)—до $10^{-3}\%$, Гольдшмидт нашел Ge в песке (минеральные почвы) около $4 \cdot 10^{-4}\%$; в гумусе (дубовые листья) на золу около $6 \cdot 10^{-3}\%$. В гумусе почв происходит накопление Ge. По-видимому, этот процесс близок по своему химизму к накоплению Ge в торфах и углях и с ним связан. Иными словами, накопление Ge в углях, битумах связано с его сорбцией из растворов.

НИОБИЙ И ТАНТАЛ

В кристаллических породах содержание ниобия около $2 \cdot 10^{-3}\%$, а тантала около $3 \cdot 10^{-4}\%$. Отношение Nb : Ta ≈ 12 . Окиси этих металлов заметно накапливаются в гидролизатах — породах, богатых алюминием, например, в бокситах. В почвах, по-видимому, содержание Nb и Ta того же порядка. Но прямых определений нет. Интересно, что в красных морских глинах содержание Nb $\sim 2 \cdot 10^{-3}\%$.

СУРЬМА И ВИСМУТ

Геохимия сурьмы и висмута плохо изучена. В породах их содержание очень мало, порядка $10^{-5}\%$. Sb и Bi концентрируются в сульфидных рудах. При окислении этих руд Sb и Bi попадают в осадочные породы и почвы. Имеются качественные указания на обнаружение Sb и Bi в почвах. Ворд (Ward) и Лакэн (Lakin) нашли в 7 почвах Сев. Каролины и Айдахо от $2,3 \cdot 10^{-4}$ до $9,5 \cdot 10^{-4}\%$ сурьмы, в среднем — $5 \cdot 10^{-3}\%$. Нужно ожидать накопления сурьмы и висмута в ортштейновом горизонте подзолистых почв.

РТУТЬ

Распространение Hg в породах в настоящее время достаточно выяснено. Среднее содержание Hg в породах около $7 \cdot 10^{-6}\%$. Вокруг руд, содержащих киноварь, образуются ореолы рассеяния Hg. Благодаря летучести Hg — эти ореолы могут быть очень широкими. Содержание ртути в почвах изучено очень мало.

Шток (Stock) и Кукул (Cucuel) дают следующие данные о содержании Hg в почвах %:

Гумусовый слой лесных почв	$3,0-8,1 \cdot 10^{-6}$
Лесные почвы	$10,0-29,0 \cdot 10^{-6}$
Культурные почвы	$3,0-7,0 \cdot 10^{-6}$
» »	$14,0-1,0 \cdot 10^{-6}$
Глинистая почва	$3,0-3,4 \cdot 10^{-6}$
Песок	$0,1-2,9 \cdot 10^{-6}$

В общем в почвах находятся довольно заметные «следы» Hg.

РЕНИЙ

В породах 10^{-6} – $10^{-4}\%$ рения. В почвах рений непосредственно не был обнаружен.

ЗОЛОТО, СЕРЕБРО И ПЛАТИНА

Известны довольно многочисленные качественные указания на нахождение золота и серебра в почвах.

Систематических определений золота, серебра и платины в почвах не было произведено. В районах золотых россыпей почвы, естественно, содержат заметное количество Au. По-видимому, в этих условиях золото подвижно. Известно влияние гумуса на подвижность Au. Золото окисляется в присутствии Fe^{3+} , Mn^{4+} , окислов азота и т. д. и благодаря этому может переходить в раствор.

В обычных почвах содержание золота, серебра и платины сейчас не может быть точно указано. Гольдшмидт, например, обнаружил $5 \cdot 10^{-5}\%$ Au и $5 \cdot 10^{-4}\%$ Ag в гумусе березового леса, что значительно выше обычного (среднего) содержания Au и Ag в породах земной коры. Немец (Nemes) также нашел в почвах Чехословакии $1,8 \cdot 10^{-5}$ – $3,5 \cdot 10^{-5}\%$ Au. Золотинки, а также тяжелые минералы платиновой группы, возможно, накапливаются в горизонте вымывания дерново-подзолистых почв. В районах золотых россыпей золото часто обнаруживали в золе местных деревьев. Бабичка показал постоянное нахождение Au в растениях. Мы неоднократно обнаруживали Au в зернах кукурузы и других растений, полученных, например, с Северного Кавказа, из Сванетии и других мест, где известны находки россыпей золота. Золото обнаруживалось в золе этих растений в виде маленьких золотинок, меньше 0,1 мм диаметром, которые имели под микроскопом явно дендритное строение, и нам представляется, что это золото является «пылевым», механически захваченным растениями из пыли почв, а не поглощенным из почвенных растворов Au.

Ag качественно указывалось Роджерсом, Ремеджем (Remage) и другими и, по-видимому, довольно обычно в почвах. Свэн для почв Шотландии указывает содержание серебра меньше $10^{-4}\%$, причем около $1 \cdot 10^{-6}\%$ извлекалось ацетатом NH_4 . Платина и платиноиды непосредственно в почвах не обнаруживались. Однако систематических определений на платину в почвах не было сделано.

18. НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

Как мы могли убедиться, большинство известных химических элементов обнаруживается во всех почвах. Можно утверждать, что все химические элементы находятся в почвах в тех или иных количествах.

Почвы по содержанию редких элементов отличаются от состава пород, на которых они образовались. Особенно велика разница между составом верхних горизонтов почв и подпочвой; к низу это различие постепенно сглаживается. Молодые почвы, особенно в горных местностях, по содержанию редких элементов отражают состав пород, на которых они формируются.

Большинство почв равнин различного типа содержит редкие и рассеянные химические элементы в очень определенных количествах, причем это содержание колеблется в зональных почвах, как правило, в пределах одного порядка.

«Почва, как и всякий другой организм, всегда имеет известное нормальное строение, нормальную толщину, нормальное положение» и т. д., — писал В. В. Докучаев. Поэтому среднее обычное содержание редких элементов (как и всех других) во многих почвах мира, найденное экспериментальным путем, мы будем называть нормальным содержанием в почвах.

Это известное усреднение состава как осадочных пород, так и почв есть результат их долгой геохимической истории. Почвы с нормальным содержанием редких элементов составляют подавляющее количество почв мира. Подчиненное положение занимают обычно молодые почвы, содержащие иногда один или несколько редких элементов в десятки, а то и в сотни раз больше, чем они находятся в нормальных почвах, и, наконец, почвы с меньшим, чем в нормальных, содержанием того или иного химического элемента. Они также занимают еще более подчиненное положение. Иными словами, известны почвы с нормальным, с избыточным и с недостаточным содержанием того или иного химического элемента. Естественно, что между всеми указанными почвами в природе известны переходные в этом смысле типы почв. Почвы с очень высоким избыточным содержанием того или иного химического элемента чаще связаны с областями рудопроявления и образования ореолов рассеяния.

Легко видеть два основных источника происхождения редких элементов в почвах. Первый, наиболее мощный источник большинства элементов, это материнские породы. Второй, основной источник более ограниченного числа элементов, это привнос в почву из атмосферы с метеорными осадками и дымами вулканов.

Характер материнских пород, как мы видели, определенным образом влияет на содержание редких элементов в почвах этих пород. Почвы, развитые на кислых породах, обогащены Li, Rb, Cs, Sr, Ra и другими элементами и относительно бедны Ni, Co, Cu и т.д. Почвы, развитые на основных породах, обычно обогащаются Ni, Cu, Co и тому подобными элементами, характерными для пород основной магмы, и содержат в меньших количествах Li, Rb, Ra и т.и. Наконец, почвы, образованные близ рудных тел, в поле месторождений, в результате рассеяния химических соединений резко ими обогащаются. На рис. 10 показано содержание Мо в растениях по прямой на протяжении одного километра вкост простирания подземной жилы молибдена в почвах. Аналогичное явление в почвах наблюдается на медных, никелевых и других рудных полях (рис. 10).

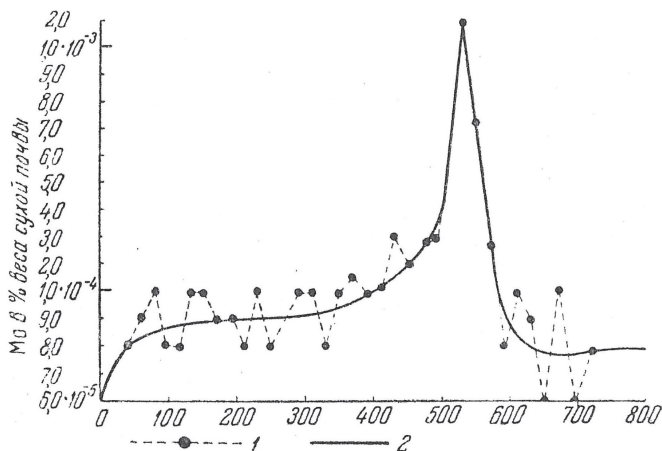


Рис. 10. Содержание молибдена в растениях, собранных вкост простирания подземной молибденовой жилы.

1 — пробы; 2 — усредненное содержание молибдена.

Второй источник — газы атмосферы, метеорные осадки, дымы вулканов — привносит в заметном количестве в почву многие редкие и рассеянные элементы, главным образом неметаллического характера, а именно: иод, бром с дымами вулканов, с па-

рами (фумаролл, соффиони и т.п.) — бор, фтор, селен, мышьяк и другие элементы*, причем для многих из них, например J, F, B (а также S, CO₂ и др.), этот источник их поступления в почвы является главным (по сравнению с теми количествами этих элементов, которые поступают при разрушении пород).

Почвы, больше других получающие, например, B, F, Se, — расположены в областях разломов земной коры (геосинклиналей), где обогащение этими элементами пород, вод и т.д. есть результат древнего или недавнего вулканизма, о чем мы достаточно говорили при рассмотрении геохимии бора.

Таким образом, материнская порода в общем является основным материалом, откуда в почву поступает большинство химических элементов. Субстрат породы определяет уровень содержания того или иного элемента в данной почве. Физико-географические условия — климат и, следовательно, характер почвообразовательного процесса в известной степени нарушают первоначальный уровень содержания этих элементов, характер их сочетания и распределения по профилю почвы. Степень этого нарушения и глубина этих изменений зависят от зонального расположения почв, от типа почвообразовательного процесса и, наконец, как мы видели, от рода химического элемента. Но мы должны повторить, что этот процесс разыгрывается на фоне, созданном материнским субстратом почвы.

В зависимости от состава пород, от глубины выветривания материнских пород и от характера почвообразовательного процесса редкие элементы, поступившие тем или иным путем в почвы, либо фиксируются и накапливаются в ней, участвуют в почвообразованиях и т.д., либо вскоре мобилизуются и выносятся из нее с почвенными растворами. Можно видеть, что щелочные и щелочноземельные элементы Li, Rb, Cs, Sr, Ra и другие имеют в общем тенденцию теряться из почв лишь в малой зависимости от характера почв, почвенного горизонта. Большинство тяжелых металлов также подвергается выносу с почвенными растворами. Нужно обратить внимание на значительную подвижность тех редких элементов, которые при подходящих условиях образуют высокоокисленные и комплексные соединения (анионы), подобно U^{VI}, Mo^{VI}, Se^{VI} и т.д.

Химические элементы, которые привносятся в почвы из атмосферы — B, (As), Se, Br, J, F, — имеют тенденцию накапливаться в почвах, особенно в гумусном слое почв. Все они образуют водорастворимые соединения, поэтому могут накапливаться в почвенных и грунтовых водах и заражать почвы (например, при засолении), но при значительном промывании почв они также теряются. С другой стороны, в почвах накапливаются малорастворимые продукты выветривания, в известной мере конечные продукты метаморфоза пород: Ba (в виде BaSO₄), Th (ThO₂), Zr (ZrO₂), Ti (TiO₂), отчасти F (CaF₂ и фторапатит) и т.п. Здесь мы наметили лишь общую тенденцию в этом смысле для двух групп элементов; ниже мы более подробно рассмотрим их миграцию в разных типах почв.

Общим признаком, указывающим на интенсивность накопления или выноса отдельных элементов в разных почвах, является так называемый коэффициент пропорциональности для пар близких химических элементов. Эта зависимость видна из табл. 124.

Многие редкие элементы в почвах, как мы видели, находятся в различных формах, что зависит в значительной мере от механического состава почв.

Для большинства этих элементов наиболее распространенной формой является нахождение в твердой фазе, решетках алюмосиликатов, силикатов и др. обычных минералов почв в виде изоморфной подмеси. Например, в калиевых слюдах — Rb, Cs, Sr (и Ba), в карбонатах — Ca и Mg, TR и F — в апатите и т.п. По мере разруше-

* Хлор, азот в разнообразной форме, серы в разных формах, CO₂ и т.д.

ния кристаллических решеток минералов при выветривании эти элементы частично переходят в растворы, частично сорбируются землистыми минералами, находящимися в почвах.

Таблица 124
Отношения пар близких химических элементов в породе и разных почвах

Отношения	Среднее для пород	Почвы в нормальных условиях	Примечание
Cl : Br	300	100	Засоленные почвы около 10 000
Sr : Ba	~1	1,0	Подзолистые почвы 0,1
Ni : Co	4	4	Почвы на никелевых рудах 20
U : Ra	$3,36 \cdot 10^7$	—	Нарушение радиоактивного равновесия

Другой формой нахождения является сорбция ионов редких элементов на поверхности почвенных коллоидов. Как мы видели, в тонкой фракции почв, в коллоидах содержание многих редких и рассеянных элементов заметно повышено по сравнению с содержанием в более грубых фракциях почв. Очевидно, это связано с поглощением этих элементов на поверхности коллоидов, вследствие чего они частично могут обмениваться. При этом повышается содержание в коллоидах не только тяжелых металлов Cu, Ti, Mn, но и некоторых анионов — J, Br и др. Отсюда ясно, что высокое содержание коллоидов в почвах коррелируется с высоким содержанием некоторых рассеянных химических элементов. В этом направлении была изучена сорбция J, Br, Sr, Ba, Rb, а также ряда тяжелых металлов, например Cu, Zn, Mn, на глинистых минералах и коллоидах почв. Явление сорбции сложное, но имеет, несомненно, важное значение для понимания поведения химических элементов в почвах. Однако на обменную сорбцию действуют не только в значительной мере изученные факторы, такие как концентрация элементов, pH и температура почв, но и природа иона и почвы. Поэтому выводы (кроме общих, о которых мы говорили вначале) о поведении, например, тяжелых металлов с переменной валентностью в этом направлении еще не однозначны. Еще более сложный характер имеет не вполне обратимая сорбция, точнее, образование соединений на почвенных коллоидах ионами тяжелых металлов и других ионов. Так, мы не знаем их строения, не знаем их прочности и других свойств. Это может быть наиболее интересная область, еще неразвитая.

Далее, известная часть редких и рассеянных элементов поглощена микроорганизмами и высшими растениями или связана с простыми и сложными органическими веществами почв, химический характер которых достаточно точно не выяснен. Высшие организмы совершают работу по извлечению из глубоких слоев подпочвы элементов, например Mn, Cu и др.

Чем выше в общем содержание органического вещества в почве, тем выше содержание ряда рассеянных элементов в ней, особенно галоидов, ряда тяжелых металлов.

По существу, ни одно соединение химического элемента с органическим веществом (так называемым гумусом) точно химически не определено. Обычно ограничиваются определением — гуматы Cu, Fe, Ni и т. п. Между тем, по-видимому, от характера этих связей зависит подвижность этих элементов в почвах при разных условиях.

Исключительную роль в обмене химических элементов почв играют микроорганизмы. Они поглощают многие микроэлементы, например это доказано для Cu, Zn, J, B, без которых микроорганизмы не развиваются и нередко терпят «голод». После их гибели эти элементы, возможно, существуют некоторое время в почвах в виде металлорганических комплексов.

Наконец, табл. 125 дает представление о величине водорастворимой части для некоторых элементов, т. е. нахождении их в ионной форме. Эта величина, как мы уже видели, для разных типов почв очень различна.

К сожалению, мы точно не знаем количественного содержания всех этих элементов в почвенных растворах.

Горизонтальная и вертикальная миграция редких элементов в почвах определяется в первую очередь существованием водорастворимых, или водоподвижных, форм у этих элементов, а затем нахождением их в обменносорбированном состоянии, отношением к ним организмов, — иными словами, прежде всего водным (и термическим) режимом почв и, как следствие этого, напряженностью биологических процессов в данных почвах.

Таблица 125
Общее содержание и водорастворимая часть
некоторых химических элементов в почве
(в %)

Элементы	Общее содержание	Растворимая часть
B	$1 \cdot 10^{-3}$	Около 10
Mn	$8,5 \cdot 10^{-2}$	1–10
Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	Около 1
Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	» 1
As	$5 \cdot 10^{-4}$	» 5–10
Se	$1 \cdot 10^{-6}$	(>10)
J	$5 \cdot 10^{-4}$	Около 10

Ограничивающее влияние на миграцию оказывают рН, окислительный потенциал среды и другие физико-химические условия, например, для металлов с переменной валентностью, подобных Mn, Cu, V, As, Se, U и др. В разных типах почв поведение этих и других химических элементов различно.

С геохимической точки зрения тот или иной тип почвообразовательного процесса может быть охарактеризован прежде всего глубиной разрушения минерального вещества почвообразующей породы и конечным составом данного типа почв. Поведение редких элементов, как можно видеть, характерно по крайней мере в пределах главных зональных почвенных процессов и типов почв, а именно: дерново-подзолистых, красноземных, степных черноземных, сероземных, солонцовых, болотных и др.

Подзолообразовательный процесс характеризуется достаточно глубоким разрушением минерального вещества почв — алюмосиликатов до образования свободных гидроокисей железа и алюминия, SiO_2 ; Fe и Al благодаря нисходящим токам почвенных вод выносятся в более глубокие почвенные горизонты, образуя нередко их накопление здесь (ортштейновые горизонты). Основания Na, Mg, Ca также в значительной мере выносятся из этих почв. Лишь небольшая часть Mg^{2+} и Ca^{2+} находится в сорбированном состоянии, на коллоидах почв — в обменном состоянии. Гумусированный горизонт дерново-подзолистых почв незначителен. Поэтому редкие щелочные (Rb, Cs, Li) и щелочноземельные элементы (Sr, Ba и Ra) в почвах с подзолистым процессом в своем поведении напоминают поведение, с одной стороны, K, с другой — Ca.

Rb и Cs, как мы видели, содержатся по вертикальному профилю этих почв параллельно содержанию K. Физико-химические данные дают основание считать, что Rb

должен теряться из почв меньше, чем К. Определения указывают во всяком случае на близкую степень потери Rb по сравнению с потерей К. Отношение Ba : Sr в среднем в породах приближается к двум. В подзолистых почвах (особенно в их верхних горизонтах) это отношение Ba : Sr \approx 10, в этих почвах уже происходит разделение путей миграции этих элементов. Sr²⁺ более интенсивно выносится из верхних горизонтов почв вместе с Ca. Потеря Ca идет быстрее, чем потеря этими почвами Sr. Количество Ba (в виде нерастворимых BaSO₄ и др.) не только не уменьшается, но даже относительно несколько увеличивается, накапливается. С глубиной, в горизонте С, это отношение вновь выравнивается и становится близким к 2. Таким образом, отношение Ba : Sr может служить мерой интенсивности подзолистого процесса.

Совершенно также нарушается радиоактивное равновесие Ra : U, особенно в верхних горизонтах подзолистых почв, причем происходит нарушение этого равновесия в сторону относительного увеличения радия и уменьшения U. Это можно объяснить лишь тем, что, во-первых, U^{VI} скорее извлекается щелочными бикарбонат-карбонатными почвенными водами, и, во-вторых, Ra менее интенсивно мигрирует из почв и, может быть, BaSO₄ почв заметно фиксирует его. Этот, обнаруженный нами процесс, будучи изучен глубже, также может характеризовать интенсивность процесса подзолообразования.

Содержание TiO₂ несколько увеличивается в гумусовом горизонте. Как известно, и содержание кварца в горизонтах А и В этих почв заметно повышается. Таким образом, все плохо растворимые соединения: BaSO₄, SiO₂, TiO₂ и другие имеют тенденцию к накоплению в верхнем горизонте подзолистых почв.

Весьма показательно для подзолистых почв очень низкое содержание В, который обычно легко вымывается и не накапливается в почвах при интенсивном их промывании. Так же ведут себя J и Br; исключение составляет гумусовый горизонт, в котором эти химические элементы накапливаются.

Но накопление J в этих почвах по сравнению с другими, как мы видели, совсем невелико. С зонами подзолистых почв (и их горными аналогами) связано распространение зубной эндемии у человека вследствие недостаточности J в среде.

Наконец, о поведении тяжелых металлов, например, семейства Fe — V, Cr, Mn, Ni, Co, а также Zn, Cu — уровень их при прочих равных условиях низкий. Лишь в гумусовом и иллювиальном горизонтах или в ортштейне этих почв можно отметить накопление некоторых из них, например, Cu, Cr, V, Ni и т.д. В промежуточных почвенных горизонтах этих почв содержание указанных металлов заметно ниже. Это особенно чувствуется при изучении ореолов рассеяния.

Поведение редких элементов в дерново-подзолистых почвах в известной мере напоминает их поведение в лесных серых и других почвах с подзолистым процессом.

Все эти геохимические особенности поведения редких элементов при подзолообразовательном процессе умеренных широт имеют еще более яркий характер при красноземном процессе в субтропиках и особенно при латеритном процессе в тропиках.

Эти почвы содержат наименьшие количества редких щелочных металлов — Li, Rb, Cs — благодаря промыванию. В этих почвах благодаря весьма интенсивному разложению алюмосиликатов и промыванию накапливаются труднорастворимые соединения окиси Th, Ti, Zr, Nb, Be и т.д. В этом отношении интересно напомнить состав terra rossa на известняках и т.п.

Напомним также, что с увеличением в красноземах Al содержание Ga также увеличивается. С другой стороны, содержание редких щелочных и щелочноземельных элементов, как мы видели, в этих почвах наименьшее. То же относится к содержанию В, J, Br (а также Se, As и т.д.). Гумусовый горизонт, если он достаточно мощный, накапливает, как и следует ожидать, лишь J и Br.

Отношение Ra : U, Th : U изменяется по тем же причинам и в том же направле-

нии, как в случае подзолистых почв.

Как правило, высокому содержанию Fe в красноземах соответствует и повышение содержания ряда тяжелых металлов — Mo, V, Co, Ni, Cu. Однако здесь еще надо знать, в какой мере характер материнской породы (и только он, а не процесс) обуславливает их некоторое накопление.

Нередко красноземы развиваются на основных породах, в общем содержащих высокие количества этих металлов.

Совершенно иное направление геохимической миграции редких элементов мы видим при степном почвообразовательном процессе — в черноземах, каштановых почвах и отчасти в сероземах. Почвы имеют значительное количество коллоидов, насыщены Са, имеют практически нейтральную реакцию при высоком содержании органического вещества. Все это обеспечивает удержание редких и рассеянных химических элементов даже из растворов (поступление в почвенные растворы вследствие разрушения решеток глинистых минералов) посредством образования химических соединений и сорбций. Поэтому по всему вертикальному разрезу этих почв, параллельно содержанию гумуса, коллоидной фракции, практически не наблюдается различия в содержании редких элементов, т. е. резкой дифференциации их по горизонтам. Это отнюдь не говорит об отсутствии здесь их миграции. Отношения Sr: Ba: Ra: U и т. д. указывают на нормальные отношения без тех резких сдвигов, которые мы имели в почвах, интенсивно промываемых водой.

Аккумуляция J, Br (и весьма вероятно, кое-где и As и Se) идет особенно интенсивно. Отношение J : Br приближается к 1. Именно со степными почвами (особенно сероземами) в сухом климате связано накопление Se, As. Они не выносятся и закрепляются на месте, иногда при участии органического вещества этих почв.

Металлы Cu, V, Zn, Cd и другие несомненно дают соединения и с органическими веществами черноземных почв, что благоприятствует их удержанию. Их содержание в этих почвах (при прочих равных условиях) по сравнению со всеми другими зональными почвами — максимальное. То же относится и к В.

Сероземы, имеющие значительное распространение в Средней Азии, обладают некоторыми особенностями. Считают, что они образовались за счет остаточнокarbonатных продуктов коры выветривания. В сероземах высокое содержание карбонатов Са и др.

Несмотря на соленакопление, очень часто наблюдаемое среди сероземов, в них не накапливаются редкие щелочные металлы Li, Rb, Cs. Относительно меньше содержание и редких галогенов (Br, J), вследствие разбавления их Cl при засолении почв.

Из легко подвижных химических элементов в сероземах повышено содержание В. Однако является ли обогащение В повсеместным в области распространения сероземов, в частности, в пустынно-степной полосе сероземных почв Средней Азии требует изучения.

Там, где в сероземах достаточно выражен иллювиальный горизонт, намечается нарушение отношения Ba : Sr. Здесь следует напомнить указания на обогащение сероземов (точнее — почв, развитых на лёссах) радием.

Пока не объяснимыми являются наблюдения о наиболее низком, по сравнению с другими почвами, содержании в сероземах Ti. Не является ли это признаком вообще сероземного процесса? Причиной этого могло бы быть как бы разбавление продуктов выветривания силикатной коры выветривания карбонатами? Может быть можно думать о подвижности TiO_2 в условиях концентрированных растворов (например, сульфатов, хлоридов)?

Теперь обратимся к почвам с солонцеватым процессом и к засоленным почвам. Процесс засоления почв и образование засоленного комплекса почв связаны с определенными климатическими условиями — сухим аридным и теплым климатом.

Это — зоны степей и пустынь. Здесь идет аккумуляция, накопление солей в почве. Этот процесс мало зависит от первичного засоления почв. Засоление происходит вследствие обводнения территории и накопления солей в почвах из грунтовых вод в условиях жаркого климата. Это прежде всего бессточные области — подобно Арало-Каспийской, Великой пустыни США и т.п. Засоление носит разный характер по составу преобладающих солей — хлоридносульфатное, сульфатнохлоридное и т.п.

В солонцевом процессе идет рассоление сверху вниз. Ток почвенных растворов — нисходящий.

При засолении указанных почв имеется очень важная, по-видимому, общая для этого процесса геохимическая черта — накопление бора, борное засоление, о котором мы подробно уже говорили. Мы встречались с ним в пределах наших засоленных степных и пустынных почв Арало-Каспийской низменности и в аналогичных областях других стран. Таким образом, в почвах, расположенных в бессточных областях, идет накопление бора. Далее, по-видимому, это сопровождается и относительным накоплением Li, что, однако, требует проверки.

Что касается рубидия, то скорее намечается потеря его параллельно потере K.

Содержание Br, вернее отношение $Cl : Br$, для засоленных почв наших степей и полупустынь иногда повышается до 1000, Это указывает на континентальное засоление или во всяком случае на значительное разбавление, возможно, морских солевых растворов растворами NaCl.

Отношение $Sr : Ba$ близко к 1.

Болотные почвы характеризуются огромным увлажнением, ведущим к образованию болотно-глеевых почв. Разложение органического вещества идет медленно. В этих почвах образуются торфяно-болотные почвы и торфяники. Движение почвенно-болотных вод медленно. Как правило, они исключительно богаты органическим веществом (торфом) и бедны минеральными веществами.

Если отвлечься от влияния на состав этих почв специфического характера окружающих пород (например, ультраосновные породы и т.п.) и рассмотреть лишь общие признаки для этих почв, то первое, что обращает внимание, — это влияние на содержание редких элементов и их распределение в этих почвах органического вещества. Параллельно большому количеству органической массы в верхних горизонтах этих почв происходит огромное накопление J и Br. Это наиболее богатые ими почвы. Связанный органическим веществом этих почв J (и Br) трудно выделяется из него. Этот J (и Br), по-видимому, здесь становится недоступным и для растений. Можно предположить, что J (и Br) мобилизуется только с момента более глубокого разложения органического вещества этих почв.

Болотные почвы, с другой стороны, на основании изучения нескольких образцов почв болотной тундры, оказались исключительно бедны бором (как и другие почвы тундры). Это указывает, что органическое вещество не фиксирует бор, но не указывает, в какой мере эта бедность бором специфична для почв с болотным процессом, не является ли это более общим признаком для зоны кислых тундровых и подзолистых почв, бедных Ca, и т.д.

Болотные почвы, как правило, содержат пониженные количества Cu. Недостаточность здесь Cu зависит также и от ее недоступности для растений. Отношения $Sr : Ba$, $U : Ra$ практически не сдвинуты, но этих наблюдений недостаточно.

Болотные почвы — с низким окислительным потенциалом. Поэтому Mo, U, As и другие химические элементы здесь восстанавливаются и таким образом становятся менее подвижными, т.е. создаются условия их накопления. Было отмечено накопление германия в торфе.

19. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение распределения В, F, Br, J, As, Se, Li, Rb (Cs), Sr, Ba, Y, TR, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mo, W, Ra, Th, U и других элементов в многочисленных почвенных разрезах зональных почв Русской равнины позволило создать общую картину их геохимического поведения.

Содержание редких и рассеянных химических элементов на огромном пространстве в разных зональных почвах Русской равнины колеблется, как правило, в небольших пределах, т. е. является в геохимическом аспекте более или менее одинаковым вследствие близости состава осадочных (почвообразующих) пород равнины.

Наибольшее отклонение от среднего нормального содержания редких элементов представляют почвы равнины, находящиеся в ее краевых частях, по периферии, вдоль горных цепей и сооружений, окружающих равнину. Чем ближе к центрам выноса материала на равнину, тем резче эти почвы изменяются по содержанию в них редких химических элементов. Почвы Кольского полуострова, развитые на щелочных породах, или красноземы Кавказа, развитые на основных породах, проявляют наиболее резкое различие в содержании редких элементов.

Так, вдоль западного склона Урала, примерно от верховьев Камы до р. Урала, простираются широкие полосы породы пермского возраста, являющиеся здесь нередко почвообразующими. Это медистые песчаники и сланцы и почвы на них содержат повышенное количество Cu. Но в пределах каждой зоны почв, в свою очередь, как мы видели, появляется характерная дифференциация, особенно по профилю почв, в смысле содержания отдельных редких и рассеянных элементов — результат влияния почвообразующего процесса, типа почв. Признаками этого процесса, являются, в частности, не только абсолютное содержание отдельных элементов, но и нарушение отношения между парами близких по свойствам химических элементов: Cl : Br, J : Br, Sr : Ba, Ni : Co, Ra : U, B : Cl и др.

Представляет большой интерес сравнить средний состав почв нашей платформы с зональными почвами других великих равнин мира. Другой относительно хорошо изученной равниной с зональными почвами является Великая равнина Северной Америки. Почвы обеих равнин имеют много общих генетических черт; они могут быть, например, разделены на две большие группы: северные подзолистые почвы, бедные Са, и центральные и южные — степные, богатые Са, и т. д. Однако, вследствие иной геологической истории северо-американской платформы, почвы Великой равнины имеют резкие отличия по содержанию в них редких и рассеянных химических элементов. Поздний вулканизм на Североамериканском континенте вынес на платформу продукты своей деятельности — селен, мышьяк, а также бор и другие. В краевых частях Великой равнины также наблюдаются более резкие изменения состава почв. В пределах Великой равнины и в ее краях мы встречаем почвы, резко зараженные селеном, фтором, а также бором и другими элементами вследствие содержания этих химических элементов в почвообразующих осадочных породах платформы Северной Америки. В почвах Русской платформы мы не обнаружили почв, накапливающих Se, As.

Почвы Центральной Европы, по распространению в них редких и рассеянных элементов, ближе по составу к почвам Русской равнины. Наконец, геосинклинальные области, как мы видели, значительно отличаются содержанием ряда редких элементов в местных почвах от содержания их в почвах платформ. В первых резко повышается содержание В и, возможно, ряда других редких и рассеянных элементов.

Естественно, различие в составе почв в отношении содержания редких элементов наблюдается не только между такими крупными ассоциациями почв, как почвы геосинклинальной области Русской платформы, Северной Америки и Европы. Эти

различия мы видели, например, по содержанию В и J, между северными и подзолистыми почвами, с одной стороны, и сероземами и засоленными почвами нашего Юга, с другой. Таким образом, возникает вопрос о районировании почв по содержанию отдельных важных для сельского хозяйства редких химических элементов. В областях с избыточным или недостаточным содержанием в почвах тех или других химических элементов или с их разной степенью доступности для растений наблюдается яркая и многообразная биологическая реакция со стороны населяющих эти почвы организмов. Поэтому подобные области самого различного размера, отличающиеся более или менее одинаковой концентрацией в среде (почвах, водах, воздухе), от соседних областей уровнем одного или нескольких химических элементов (нормальным, избыточным или недостаточным), с чем связана характерная биологическая реакция флоры и фауны данной области, мы называем биогеохимическими провинциями. Нередко с ними связаны специфические заболевания растений и животных — биогеохимические эндемии. Они известны сейчас по крайней мере по отношению к 20–30 химическим элементам и, в частности, Li, Be, B, F, Mn, Sr, Ni, Co, Cu, Zn, Se, Ba, Mo, J, As и др.

Содержание этих элементов именно в почвах, форма их нахождения здесь являются главной причиной возникновения этих эндемий, как это легко понять. Появление подобных эндемий связано в большей степени с недостаточностью отдельных элементов в среде. Минимальные количества редких и рассеянных химических элементов содержатся в почвах широтной зоны подзолистых почв*. Поэтому разнообразие эндемий, возникающих вследствие недостаточности J, B, Co, Cu, Mo и др., локализуется именно здесь. Они располагаются на севере Голландии, Германии, Дании, Польши, наших прибалтийских республик, средней полосы Русской равнины, далее идут на Урал, Сибирь — до берегов рек Зеи и Буреи и Китайской территории. Эти эндемии не свойственны полосе черноземных почв или их аналогам.

Нам остается сказать несколько слов о среднем составе почв по сравнению со средним составом главных типов магматогенных и др. горных пород.

Среднее содержание редких и рассеянных химических элементов в почвах, которое приводится в табл. 126, было получено следующим образом.

Почвы с нормальным содержанием редких и других химических элементов преобладают. Почвы с недостаточным или избыточным содержанием того или иного химического элемента занимают в мире подчиненное положение. Поэтому для получения среднего нормального содержания химических элементов в почвах нами был принят во внимание только состав нормальных почв разных зон из разных континентов, главным образом Европы и Северной Америки (табл. 126).

Сравнение приведенных данных для земной коры (пород) и почв дает известное указание на поведение элементов в почвах. Сопоставление и выводы из данных, приведенных в таблице, легко сделает каждый читатель. Эти сопоставления помогут при изучении ореолов рассеяния и выявления биогеохимических провинций.

Среднее содержание редких элементов в почвах Русской равнины дает лишь некоторое представление о величине выноса рассеянных в почвах химических элементов. Однако попытка подведения более или менее точно геохимического баланса для редких элементов потребовала бы от нас еще более обширного материала, к которому можно было бы применить статистический метод обработки.

Поэтому одной из ближайших задач является картирование наших почв по содержанию в них редких и рассеянных химических элементов.

* Эти зоны в зависимости от конфигурации материка и расположения на земле могут иметь частично меридиональное направление — например, как в Южной Америке.

Таблица 126
Среднее содержание химических элементов в почвах
(по сравнению с составом главных типов
горных магматических и других пород)
(в %)

Элемент	Ультраосновные породы (дуниты, перидотиты, пироксениты)	Основные породы (базальты, габбро, нориты, диабазы и др.)	Средние породы (диориты и андезиты)	Кислые породы, (граниты, липариты, риолиты и др.)	Осадочные породы (глины и сланцы)	Состав почв
Li	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Be	$(2 \cdot 10^{-5})$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
B	$(4 \cdot 10^{-3})$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
C	$(1 \cdot 10^{-2})$	$(1 \cdot 10^{-2})$	—	$3 \cdot 10^{-2}$	1,2	2,0
N	—	—	—	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
O	43,00	44,80	46,10	48,66	51,84	49,0
F	$(1 \cdot 10^{-2})$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Na	$5,7 \cdot 10^{-1}$	1,94	3,0	2,77	0,66	0,63
Mg	14,10	4,50	2,18	0,56	1,34	0,63
Al	2,88	8,76	8,85	7,70	10,45	7,13,
Si	20,20	22,80	26,00	32,30	24,8	33,0
P	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$
S	$3 \cdot 10^{-1}$ *	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Cl	$(2 \cdot 10^{-2})$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
K	$(5 \cdot 10^{-1})$ **	$8,3 \cdot 10^{-1}$	2,31	3,34	2,28	1,36
Ca	7,70	6,72	4,65	1,58	2,53	1,37
Sc	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Ti	$3 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$
V	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Cr	$2 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Mn	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Fe	9,85	8,56	5,85	2,70	3,33	3,8
Co	$2 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Ni	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Cu	$(8 \cdot 10^{-3})$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ga	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

* Высокое содержание S обусловлено всецело включением сульфидов.

** По наиболее точным современным определениям К в силикатной фазе хондритов 0,085% К [Эдвардс (Edwards) и Юрей (Urey) (1955)], а в ультраосновных породах (дунитах) $\leq 1,10\text{--}3\%$ [Холик (Hölyk) и Аренс (Ahrens) (1953)].

Таблица 126 (продолжение)

Элемент	Ультраосновные породы (дуниты, перидотиты, пироксениты)	Основные породы (базальты, габбро, нориты, диабазы и др.)	Средние породы (диориты и андезиты)	Кислые породы, (граниты, липариты, риолиты и др.)	Осадочные породы (глины и сланцы)	Состав почв
Ge	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \cdot 10^{-4})$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	(10^{-4})
As	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Se	—	—	—	—	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Br	$(1 \cdot 10^{-4})$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Rb	$2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Sr	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Y	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Zr	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Nb	$(1,5 \cdot 10^{-3})$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	
Mo	$(4 \cdot 10^{-5})$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Ru	—	—	—	—	—	—
Rh	—	—	—	—	—	—
Pd	$(1,5 \cdot 10^{-5})$	$(3,5 \cdot 10^{-6})$	—	$(1 \cdot 10^{-6})$	—	—
Ag	$(3 \cdot 10^{-5})$	$(3 \cdot 10^{-5})$	—	$(1,5 \cdot 10^{-5})$	$(9 \cdot 10^{-5})$	(10^{-5})
Cd	—	$1,9 \cdot 10^{-5}$	—	$1,10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$(5 \cdot 10^{-5})$
In	$(1,3 \cdot 10^{-6})$	—	—	$1,2 \cdot 10^{-5}$	—	—
Sn	—	$6 \cdot 10^{-4}$	—	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$(1 \cdot 10^{-3})$
Sb	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—
Te	—	—	—	—	—	—
J	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Cs	—	—	—	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$(5 \cdot 10^{-4})$
Ba	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
La	—	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$(4 \cdot 10^{-3})$
Ce	—	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$(5 \cdot 10^{-3})$
Pr	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Nd	—	$(1 \cdot 10^{-3})$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	—
Pm	?	?	?	?	?	—
Sm	—	$(1,5 \cdot 10^{-4})$	—	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Eu	—	—	—	$(1,7 \cdot 10^{-4})$	$(1 \cdot 10^{-4})$	—
Gd	—	$(2 \cdot 10^{-4})$	—	$(1 \cdot 10^{-3})$	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Tb	—	—	—	$(2,5 \cdot 10^{-4})$	$9 \cdot 10^{-5}$	—
Dy	—	$(1,5 \cdot 10^{-4})$	—	$(5,10^{-4})$	$4 \cdot 10^{-4}$	—
Ho	—	—	—	—	$(1 \cdot 10^{-4})$	—
Er	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$(2,5 \cdot 10^{-4})$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	—
Tu	—	—	—	$(2 \cdot 10^{-4})$	$(2 \cdot 10^{-5})$	—

Таблица 126 (окончание)

Элемент	Ультраосновные породы (дуниты, перидотиты, пироксениты)	Основные породы (базальты, габбро, нориты, диабазы и др.)	Средние породы (диориты и андезиты)	Кислые породы, (граниты, липариты, риолиты и др.)	Осадочные породы (глины и сланцы)	Состав почв
Yb	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$(2 \cdot 10^{-4})$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	—
Lu	—	—	—	$(2 \cdot 10^{-4})$	$(2 \cdot 10^{-5})$	—
Hf	$(6 \cdot 10^{-5})$	$(2 \cdot 10^{-4})$	$(5 \cdot 10^{-4})$	$(4 \cdot 10^{-4})$	$(4 \cdot 10^{-4})$	$(6 \cdot 10^{-4})$
Ta	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$(3,5 \cdot 10^{-4})$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	—
W	—	$(1 \cdot 10^{-3})$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
Re	—	$(6 \cdot 10^{-6})$	—	$(6 \cdot 10^{-7})$	—	—
Os	—	—	—	—	—	—
Ir	—	—	—	—	—	—
Pt	—	—	—	—	—	—
Au	$(1 \cdot 10^{-5})$	$(3,5 \cdot 10^{-6})$	—	$(1 \cdot 10^{-6})$	—	—
Hg	—	$9 \cdot 10^{-6}$	—	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Tl	$(6 \cdot 10^{-6})$	$2 \cdot 10^{-5}$	$(1,5 \cdot 10^{-5})$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$(2 \cdot 10^{-4})$	—
Pb	—	$8 \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \cdot 10^{-3})$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Bi	—	—	—	$(2 \cdot 10^{-4})$	$(1 \cdot 10^{-4})$	—
Po	$(2,2 \cdot 10^{-16})$	$5,9 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$2,6 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$	—
Rn	$6,5 \cdot 10^{-18}$	$1,7 \cdot 10^{-16}$	$3,9 \cdot 10^{-16}$	$7,6 \cdot 10^{-16}$	$6,9 \cdot 10^{-16}$	—
Ra	$1 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-11}$
Ac	$6,4 \cdot 10^{-16}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	$3,8 \cdot 10^{-14}$	$7,4 \cdot 10^{-14}$	$6,8 \cdot 10^{-14}$	—
Th	$(6 \cdot 10^{-4})$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Pa	$1 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$6,2 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	—
U	$(3 \cdot 10^{-6})$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

20. ЛИТЕРАТУРА

- Agafonoff V.* (1928). Soil types of France. Soil Res., Berlin., 1, 67.
- Agafonoff V.* (1930). On some red soils a. Bienlloa of Indo-China. Soil Res., Berlin, 2, 184.
- Agafonoff V.* (1932). On some red a. yellow lateritic soils of Brazil. Soil Res., Berlin, 3, 13.
- Adolph W. H. a. Prochaska F. J.* (1929). An iodine survey of Nebraska. J. Amer. Medic. Assoc., 92, No 14, 2158.
- Афанасьева Г. А.* (1947). Происхождение, состав и свойства черноземов стрелец. степи. Труды почв. инст., 25, 131.
- Akhurst G. G.* (1933). A note on manganese in Malayan Soils. J. Rubber Res. Inst. Malaya, 5, No 1, 29–34.
- Alben A. O. a. Boggs H. M.* (1936). Zinc content of soils in relation to pecan rosette. Soil Sci., 41, No 5, 329.
- Allison R. V. a. Gaddum L. W.* (1940). The trace element content of some important soils, a comparison. Proc. Soil Sci. Soc. Florida, 2, 68–91.
- Angel Hoyos de Castro* (1945). The presence of Ti in soils from the Canary Islands. Anales fis. y. quim (Madrid), 41, 1067–70.
- Ancizar-Sordo Jorge* (1947). Occurrence of selenium in soils and plants of Colombia, South America. Soil Sci., 63, No 6, 437–438.
- Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М. и Филиппова В. Н.* (1947). О природе поглощения ионов глинами и почвами. III. Поглощение одновалентных и двухвалентных катионов черноземной почвой и гуминовой кислотой. Колл. журн., 9, № 5, 315–324.
- Антипов-Каратаев И. Н. и Прасолов Л. И.* (1932). Почвы Крымск. гос. заповедника. Труды почв. инст., 7, 5.
- Askew H. O.* (1930). Titanium in some New Zealand Soils and pastures. New Zealand J. Sci. Technol., 12, No 3, 173–79.
- Askew H. O.* (1935). The New Zealand J. Sci. Technol., 17, 102.
- Askew H. O. a. Dixon J. K.* (1936). New Zealand J. Sci. Technol., 18, 73 (84).
- Atkinson H. J. a. Wright L. E.* (1942). Studies on some Raspberry soils of British Columbia. Sci. Agr., 22, 287.
- Aldaredo Herera, Alvira Alvira T.* (1949). Anales Inst. espan. edafol. ecol. y fisiol. veget., 8, 421.
- Alvira Alvira T.* (1944.) Anales edafol. ecol. fisiol. veg., 3, 203; 8, 3.
- Alia Medina, M., Alvira Alvira T. a. Munoz Taboada M.* (1932). Anales edafol. ecol. fisiol. veg., 11, 1.
- Ahmad K. a. Sharif A.* (1953). Co status of Pakistan soils. Pakist. J. Sci., 5, 119.
- Atkinson H. J., Giles G. R. a. MacLean A. J.* (1953). Fertility studies on soils types. Canad. J. Agric. Sci., 33, 116.
- Баранов В. И.* (1956). Радиометрия. Изд. АН СССР.
- Боровик-Романова Т. Ф.* (1956). Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочноземельных элементов. Изд. АН СССР.
- Беляев Ю. И. и Павленко А. С.* (1954). Определение малых количеств в почвах и растениях методом спектрального анализа. Труды Биогеохим. лабор., 10, 60.
- Butler R. J.* (1954). Trace-element distribution in some Lancashire Soils. J. Soil Sci., 5, 156–66.
- Bergh H.* (1952). Determination of macro- a. mikronutrimint in soil etc. Oslo. Akad. Trykkingss.
- Bear F. E.* (1951). Soil-plant studies on minor elements. Offic. Publ. Ass. Amer. Fert. Contrib. 5, 38.
- Bender H. H.* (1934). On the content of Ra emanation in soil-air. Beitr. Geophys., 41, 401.
- Babička J.* (1942). Gold in Lebewesen. Mikrochemie, 31, 4, 201–253.
- Bălănescu S.* (1939). Iodine content of the soil. Analete Inst. Cercetari Agron. Roumănici, 11, 314–19.
- Balks R.* (1935). Untersuchungen zur Iodfrage in Westfalen. Landwirtschaftliche Jahrbücher, 81, H. 6.
- Баранов В. И.* (1947). Радиоактивные методы и их применение к исследованию почв. Руководство для полев. и лабор. исслед. почв, 4, вып. 2, 176–221. Изд. АН СССР.
- Баранов В. И. и Цейтлин С. Г.* (1941). Содержание радиоактивных элементов в некоторых почвах Союза ССР. ДАН СССР, 30, № 4, 328–331.
- Barshad I.* (1948). Molybdenum content of pasture plants in relation to toxicity to cattle. Soil Sci., 66, No 3, 187–197.

- Beath O. A. (1936). Selenium in native range plants occurring on soils derived from Permian or Triassic sediments. Science, 83, 104. Tech. Bull. US Dep. Agric., No 834, 55.
- Buchner A. (1952). Betrachtungen über die Spurenelement — Bilanz. Spurenelement — Düngung unserer Böden. Mitt. deutsch. Landw. ges., 17, 275.
- Burriell F. a. Gallego R. (1952). Cobalt in Spanish soils. Anales edafol. fisiol. veg. (Madrid), 11, 569–600.
- Burriell Marti a. Alexandre Ferrandis (1952). Anales edafol. ecol. fisiol. veg., 11, 349.
- Beath O. A. (1943). Toxic vegetation growing on the salt wash sandstone member of the Morrison formation. Amer. J. Botany, 30, 698–707.
- Beath O. A., Draize J. H., Eppson H. F., Gilbert C. S., Mc Creary O. C. (1934). Certain poisonous plants of Wyoming activated by selenium and their association with respect to soil types. J. Americ. Pharmac., 23, No 2.
- Beath O. A., Eppson H. F. a. Gilbert C. S. (1935). Selenium a. other toxic minerales in soils. Univ. Wyo. Agr. Exp. Sta. Bull. No 206.
- Beath O. A., Eppson H. F. a. Gilbert C. S. (1937). Selenium distribution and seasonal variation of type vegetation occurring on Seleniferous soils. J. Amer. Pharm. Assoc., 25, 394–405.
- Beath O. A. a. Gilbert C. S. (1936). Selenium bearing vegetation during late cretaceous time. Science, 84, No 2187, 484.
- Beath O. A., Gilbert C. S. a. Eppson H. F. (1937). Selenium in soils and vegetation associated with rocks of permian and triassic age. Amer. J. Botany, 24, No 2, 96.
- Beath O. A., Hagner A. F. a. Gilbert C. S. (1946). Some rocks and soils of high selenium content. GeoL Survey Wyoming Bull., No 36, 1–23.
- Beck J. (1930). Beiträge zum Studium der Bindung der Jods im Boden. Zs. f. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde, 16, H. 1/2, 57.
- Beck J. a. Schlacht K. (1930). Über die Verteilung des Jods in einigen Klimat. Bodentypen. Zs. Pflanzenernähr. u. Düngung, 18 (A), 274.
- Beeson K. C. (1941) (Montana goitrous soils). US. Dep. Agr. Misc. Publ., 369, p. 19.
- Bengtsson B., Karlsson N. a. Sante Mattson (1943). The pedo- graphy of hydrolytic soil, series IV. The distribution of Si, Al, Fe, Ti, Mn, Ca and Mg in the podzol of Unden and the brown earth of Dala. Lantbruks Högskolans Ann., 11, 172–89.
- Benson W. N. a. Carter C. L. (1927). The geological distribution of iodine in the soils and natural waters of New Zealand. Amer. J. Sci., 14, No 79, 39.
- Bertrand G. (1924). Sur le dosage des différentes formes du Mn contenues dans la terre arable. Bul. Soc. Chim. Biol., 35, 522.
- Bertrand G. et Bertrand D. (1948). Sur la présence et le dosage du rubidium dans les terres arables. Ann. Agron., 18, 1–3.
- Bertrand G. et Bertrand D. (1949). Sur la présence et la teneur en césium des terres arables. G. r., p. 533, r. 229.
- Bertrand G. et Mokragnatz M. (1925). Sur la présence générale du nickel et du cobalt dans la terre arable. Bull. Soc. Chim. France, 4, 37, 326.
- Bertrand G. et Silberstein L. (1928). Sur la présence ordinaire du Ba et probablement du Sr dans la terre arable. Bull. Soc. Chim. France, (4), 43, 372.
- Bertrand G. et Yonosuke Okoda (1933). Sur l'existence du Pb dans la terre arable. Bull. Soc. Chim. France, (4), 53, 617.
- Bertrand G. a. Silberstein L. (1939). Sur la teneur du sol en bore. C. r., 208, 1453–1455.
- Bennett H. a. Allison R. (1928). The soils of Cuba. W. Tropical Plant Research Found.
- Bertrand D. (1940). Sur la diffusion du molybdène dans la terre arable et dans l'eau de mer. C. r., 211, No 18, 406–408.
- Bertrand D. (1942). Distribution du vanadium dans la terre arable. Bull. Soc. Chim. France, 9, 133–135.
- Birrell K. S., Seelye F. F. a. Grange L. I. (1939). Chromium in the soils of western Samoa and Nine Island. New Zealand J. Sci. Techn., 21 A, 91–95.

- Birrell K. S. a. Wright A. C.S.* (1945). A serpentine soil in New Caledonia. *New Zealand J. Sci. Techn.*, 27 A, 72–76.
- Быстров Г. В.* Материалы к познанию подзол. процессов. Сборник академику Левинсон-Лессингу к 50-летию, стр. 163.
- Blair A. W. a. Prince A. L.* (1936). Manganese in New Jersey soils. *Soil Sci.*, 42, No 5, 327–334.
- Bleyer B.* (1925). Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element. I. *Biochem. Zs.*, 170, 370.
- Бобко Е. В. и Панова А. В.* (1940). О поглощении бора в почвах. *Почвоведение*, № 12, 34–39.
- Boggs H. a. Alben A.* (1936). Determination of Zn in soils. *J. Ind. Eng. Chem., An. Ed.*, 8, No 2, 97.
- Болотов М. П.* (1938). О содержании свинца и меди в уличной пыли и в почве городов. *Гигиена и санитария*. № 5, 49–55.
- Bonate P.* (1909). Manganese in soils and plants. *Sta. Agron. Mauritius Bul.*, 20, 30–34.
- Борнеман-Старынкевич И.Д., Боровик С. А. и Боровский И. Б.* (1941). Редкие земли в растениях и почвах. *ДАН СССР*, 30, № 3, 227–231.
- Боровик-Романова Т.Ф.* (1946). Рубидий в биосфере. Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, 8, 143–180.
- Brun T. S.* (1945). Bergens Museums Arbok Nautrv. Rekke, № 6, 21.
- Буткевич В. С.* (1928). Образование морских Fe — Mn отложений. Труды Морского научн. ин-та, 3, вып. 35.
- Bryan O. C. a. Becker R. B.* (1935). The mineral content of soil types as related to «salt sick» of cattle. *J. Amer. Soc. Agron.*, 27, 123.
- Brynildsen A. K.* (1915). Determination of manganese in soils *Tidsskrift Kein. Farm. Terapi*, 12, 317–323.
- Byers H. G.* (1934). Selenium, vanadium, chromium and arsenic in one soil. *Ind. Eng. Chem*, 12, 122.
- Byers H. G.* (1935). Selenium occurrence in certain soils in the United States with a discussion of related topics. *US. Dep. Agr. Techn. Bull.*, 428, 1–48.
- Byers H. G.* (1936). Selenium occurrence in certain soils in the United States with a discussion of related topics. II. *US. Dep. Agr. Techn. Bull.*, 530, 78.
- Byers H. G.* (1936). The origin, distribution and affects of selenium. *Soil Sci., Soc. Amer. Proc.*, 1, 327.
- Byers H. G. a. Lakin H. W.* (1939). Selenium in Canada. *Canad. J. of Research*, 17, No 11, 364.
- Byers H. G., Miller J. T., William s K.T. a. Lakin H. W.* (1938). Selenium occurrence in certain soils in the United States with a discussion of related topics. III. *US. Dep. Agr. Techn. Bull.*, 601, 1–74.
- Byers H. G., Williams K. T. a. Lakin H. W.* (1936). Selenium in Hawaii and its probable source in the United States. *Ind. Eng. Chem.*, 28, No 7, 821.
- Van der Merwe D. I.* (1924). *См. Hall.*
- Van der Merwe D. I.* (1942). The occurrence, characteristics and function of manganese in soil and plant. *Farming S. Africa*, 17, 360–364.
- Van der Walt C. F.J. a. van der Merwe A. J.* (1938). Colorimetric determination of chromium in plant ash soil, water a. rocks. *Analyst*, 63, 809.
- Vedrödi V.* (1894). Das Kupfer als Bestandtheil der Sandböden und unserer Kulturgewächse. *Chem. Centralbl.*, 1, 432.
- Вернадский В. И.* (1910). Титан в почвах. *Почвоведение*, № 3, стр. 255.
- Вернадский В. И.* (1913). К вопросу о химическом составе почв. *Почвоведение*, № 2–3, 1–21.
- Вернадский В. И.* (1934). Очерки геохимии. ОНТИ., Л.
- Вернадский В. И.* (1937). Заметка о титане в биосфере. Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, 4, 247–257.
- Вернадский В. И.* (1936). Об анализе почв с геохимической точки зрения. *Почвоведение*, № 1, 8–16.
- Вернадский В. И.* (1937). Геохимия марганца в связи с учением о полезных ископаемых. Труды Конференции по генезису марганцевых и железных руд, стр. 229–246.
- Вернадский В. И.* (1922). Sur le nickel et le cobalt dans le biosphère. *C. r. Acad. Sci.*, 175, 382–385.
- Виноградов А. П.* (1935). Фтор в природе. *Гигиена и санитария*, № 3, 11–25.
- Виноградов А. П.* (1935). Migration biogène des éléments chimiques rares. Труды Междунар. ассоц. почвоведов — *Pedology in USSR, Sov. Sect.*, Moscow, 64–69.

- Виноградов А. П. (1939). Иод в морских илах. О происхождении подбромных вод нефтеносных районов. Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, 5, 19–46.
- Виноградов А. П. (1940). Содержание меди в различных почвах (К вопросу о происхождении так называемой «болезни обработки» злаков). ДАН СССР, 27, № 9, 1002–1006.
- Виноградов А. П. (1944). Геохимия рассеянных элементов морской воды. Усп. химии, 13, вып. 1, 3—34.
- Виноградов А. П. (1944). О хлорбромном коэффициенте подземных вод. ДАН СССР, 44, № 2, 74–77.
- Виноградов А. П. (1945). К химическому познанию биосферы. Почвоведение, № 7, 348–354.
- Виноградов А. П. (1946). Биогеохимические провинции. Труды Юбилейной сессии АН СССР, посвященной столетию со дня рождения В. В. Докучаева, 1949.
- Виноградов А. П. (1946). Геохимическая обстановка в районах эндемического зоба. (К геохимии иода). Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., 10, № 4, 341–356.
- Виноградов А. П. (1947). Бор в почвах Союза. Почвоведение, № 1, 82–95.
- Виноградов А. П. (1948). As в почвах Союза. Почвоведение, № 1, 79.
- Виноградов А. П. и Бергман Г. Г. (1949). Хром и ванадий в почвах Союза. Почвоведение, № 10, 569–573.
- Виноградов А. П. и Боровик-Романова Т. Ф. (1945). К геохимии стронция. ДАН СССР, 46, № 5, 211–214.
- Виноградов А. П. и Боровик — Романова Т. Ф. (1949). Щелочи Li, Na, K, Rb (и Cs) в почвах СССР. Почвенный ин-т АН СССР. Сб. 15, 23–30.
- Виноградов А. П. и Виноградова Х. Г. (1948). Молибден в почвах СССР. ДАН СССР, 62, № 5, 657–659.
- Виноградов А. П. и Данилова В. В. (1948). Фтор в почвах СССР. ДАН СССР, 59, № 7, 1317–1319.
- Виноградов А. П., Селиванов Л. С. и Данилова В. В. (1937). Содержание фтора в воде рек Союза. ДАН СССР, № 6, 361.
- Виноградов А. П. (1954). Поиски рудных месторождений по растениям и почвам (биогеохимический метод). Труды Биогеохимич. лаб. АН СССР, 10, 3.
- Виноградов А. П., Ронов А. Б., Ратынский В. М. (1952). Эволюция химического состава карбонатных пород. Совещ. по осадочн. Породам. Вып. 1. Изд. АН СССР.
- Виноградова Х. Г. (1943). О содержании молибдена в растениях семейства *Leguminosae*. ДАН СССР, 40, № 1, 31–34.
- Vlamis J. a. Jenny H. (1948). Calcium deficiency in serpentine soils as revealed by adsorbent technique. Science, 107, 549.
- Вайнштейн Э. Е. (1956). Методы количественного рентгеноспектрального анализа. Изд. АН СССР.
- Van der Merwe C. K. (1950). Ground-water lateritic soils. Int. Congr. Soil Sci., 2, 169.
- Vermaat J. G. a. van der Bie C. J. (1950). Occurrence of copper in tropical soils. Plant and Soil, 2, 257–282.
- Vilensky A. P. (1928). Some data about alkali soils in Russia. Soil Res., Berlin, 1, 50.
- Власюк П. А. и Ленденская Л. Д. (1950). Содержание подвижной формы Mn в почвах УССР. Почвоведение, 6, 321.
- Власюк П. А. и Горная Е. Н. (1943). Определение Mn в почвах. Почвоведение, № 9–10, 75–76.
- Vogt Th. a. Bergh H. (1946). Geochemical and geobotanical methods for ore prospecting. X. Determination of copper in soil samples. Kgl. Norske Videnskab. Selskab Forh., 19, No 21, 76–79.
- Vogt Th. a. Bergh H. (1947). Geochemical and geobotanical ore prospecting. XI. Zinc and lead in soil. Kgl. Norske Videnskab. Selskab Forh., 20, No 26, 100–105.
- Vogt Th., Braadlie O. V., Bergh H. (1942). Bestemmelse Cu, Zn, Pb, Mn. og Fe i planter fra Rorosfeltet. Kgl. Norske Videnskab. Selskab Forh., 15, 55–58.
- Wain R. L. (1938). Manganese in soils and herbage at Wye. J. Southeastern Agr. Coll. Wye. Kent., No 42, 146–53.
- Walker O. J., Harris W. E. a. Rossi M. (1941). Selenium in soils, grains and plants in Alberta. Canad. J. Res., 19, No 8, Sect. B, 173–178.
- Warren H. V. a. Howatson C. H. (1947). Biogeochemical prospecting for copper and zinc. Bull. Geol. Soc. Am., 58, 803–20.

- Wester D. H. (1923). Über den Mangangehalt einiger holländischer Bodenarten und einige Bemerkungen dazu. Intern. Mitt. f. Bodenkunde, 13, 1–2, 1–6.
- Whetstone R. R., Robinson Wn. O. a. Byers H. G. (1942). Boron distribution in soils and related data. US. Dep. Agr. Techn. Bull., 797, 32.
- Williams K. T. (1938). Selenium in soils. US Dep. Agr. Year-book., 830–34.
- Williams K. a. Byers H. (1934). Occurrence of Se in pyrites. J. Ind. Eng. Chem. An. Ed., 6, No 4, 297.
- Williams K. T. a. Beyers H. G. (1935). Selenium in deep sea deposits. Ind. Eng. Chem., News Ed., 13, No 17, 353.
- Williams K. T. a. Byers H. G. (1936). Selenium compounds in soils. Ind. Eng. Chem., 28, No 8, 912.
- Williams T. a. Whetstone R. R. (1940). Arsenic distribution in soils and its presence in certain plants. US Dep. Agr. Techn. Bull., 732, 20.
- Williams T. K., Lakin H. W. a. Byers H. G. (1940). Selenium occurrence in certain soils in the United States with a discussion of related topics; 4-th report. US Dep. Agr. Tech. Bull., 702, 59, 758 (1941).
- Winters E. (1938). Soil Sci., 46, No 1, 33.
- Wood L. K. (1945). Copper studies with Oregon soils. J. Am. Soc. Agron., 37, 282–291.
- Woodbridge C. G. (1940). The boron content of some okanagan soils. Sci Agr., 20, 257–265.
- Gardiner J. G. (1940). Cm. Dennis A. S. a. Dennis R. W.G. Boron a. Plant Life, 5, 1943.
- Gaud M., Charriot A., Langlais A. C. (1934). Le darmous humain. Bull. Inst. Hyg. Maroc., No 1–11, 5.
- Gaus W. u. Griessbach R. (1929) Iod und Landwirtschaft. Zs. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde, A 13, 321.
- Geilmann (1920). Über die Verbreitung des Ti in Böden und Pflanzen. J. f. Land- wirtsch., 68, 107.
- Gemmell G. D. (1946). Fluorine in New Zealand soils. New Zealand J. Sci. Technol., 27 B., 302–306.
- Геммерлинг Р. Р. (1922). Русский почвовед, № 4–5, 20–27.
- Ghani M. O. a. Fazlul A. K.M. Haque (1945). Boron status of some Bengal soils. Indian J. Agr. Sci., 15, 257–262.
- Gisiger L. (1935). Der Mangangehalt der Böden und sein Einfluss auf die pH- Bestimmung mit der Chinhydronelectrode. Landw. Jahrb. Schweiz., 735–748.
- Глинка К. (1935). Почвоведение. М., Сельхозгиз.
- Гольдшмидт В. М. (1938). Сборник статей по геохимии редких элементов. (Перевод). ГОТИ, М. — Л.
- Гордянин (1900). Труды Об-ва естеств. при Казанск. ун-те, 34.
- Грабовская О. А. и Роде А. А. (1934). Почвы центральной части Валдайской возвышенности. Тр. ИП — АН, 10, вып. 1, Л.
- Greaves J. E. (1912–1913). The occurence of arsenic in soils. Biochem. Bull., 2, No 5–8.
- Greaves J. E. (1934). The arsenic content of soils. Soil Sci., 38, 355.
- Greaves J. E. a. Andersen A. (1936). Influence of soil and variety on the copper content of grains. J. Nutrition, 11, 111–118.
- Griessbach R., Wolfen I. G. Farbenindustrie (1929). Verteilung und Kreislauf des Iodes in ihrer Bedeutung für den Ackerboden. Ergebn. d. Agrikulturchemie, 1, 17–52.
- Grimmett R. E.R. (1939). Arsenical spots of stock poisoning at Reporoa. New Zealand J. Agr., 58, 383–391.
- Grimmett R. E.R., Mc. Intosh, Fitch L. W.N., Wall E. M. a. Jones G. B. (1939). Occurrence of arsenic in soils and waters in the Waioapu valley and its relation to stock health. New Zealand J. Sci. Technol., 21, No 3 A, 137A-160A.
- Grunner (1910). Landwirt. Jahrb., 40, 517.
- Dean L. A. a. Tanada (1940). Soil boron studies. Hawaii Agr. Exp. Sta. Ann. Rep., 34 (Pub. 1941).
- Данилова В. В. (1944). К геохимии рассеянного фтора. Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, 7, 76–82.
- Davidson A. M.M. a. Mitchell R. L. (1940). The determination of cobalt and chromium in soils. J. Soc. Ghem. Ind., 59, 232–235.
- Davies E. B. (1945). Molybdenum deficiency in New Zealand. Nature, 156, 392–393.

- De Long W. A., Sutherland A. J. a. Salisbury H. F.* (1940). Seasonal changes in easily soluble manganese in Appalachian podzol soil. *Sci. Agr.*, 21, 89–91.
- De Turk E. E. a. Olson L. C.* (1941). Determination of boron in some soils of Illinois and Georgia. *Soil Sci.*, 52, No 5, 351–357.
- Dingwall A. a. Beans H. T.* (1934). Studies in chromium. III. The occurrence of chromium in certain soils and plants in the Province of Quebec. *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1666.
- Dion H. G. a. Mann P. J. G.* (1946). Trivalent manganese in soils. *Agric. Sci.*, 36, part 3, 239–245.
- Dixon J. K.* (1936). *New Zealand J. Sci. Technol.*, 17, 600.
- Doherty M. W.* (1898). *Australian Assoc. Ad. Sci. Rep.*, 339.
- Докучаев В. В.* (1881). Ход и главнейшие результаты предпринятого Вольным экономическим обществом исследования русского чернозема. СПб., тип. «Общественная польза».
- Драгомирова М. А.* (1944). Содержание иода в питьевых водах. Труды Био- геохим. лаб. АН СССР, 7, 5–18.
- Драницын Д.* (1911). Почвы западного Заангарья Енисейской губ. Труды Почв.— бот. эксп. по исслед. колон. р-ов Аз. России, ч. I. Почв. исслед. 1910 г., в. 1.
- Drosdoff M. a. Nikiforoff C. C.* (1940). Iron-manganese concretions in Dayton soils. *Soil Sci.*, 49, No 5, 333–347.
- Dufilho E.* (1936). Dosage de l'arsenic dans les terres. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, p. 22.
- Dulugea* (1914). Le manganee dans le sol de la Roumania, 74.
- Dumaresq J. A.* (1943). См. Russell.
- Dunn J. T. a. Bloscam H. C. L.* (1932). The presence of lead in the herbage and soil. *J. Soc. Chem. Ind.*, 51, No 12, 100.
- Dunnington F. B.* (1891). Distribution of titanic oxide upon the surface of the earth. *Am. J. Sci.*, 42, 491.
- Eaton F. M. a. Wilcox L. V.* (1939). The behavior of boron in soils. *US Dep. Agr. Techn. Bull.*, 696, 57.
- Edelman C. H.* (1939). De Voorziening van de Planten met Borium en het Cyclische Zaut. *Landbouwk. Tijdschr.*, 51, 650.
- Endredy, Endre* (1940). The exchangeable-manganese content of soils. *Math. naturw. Anz. Ungar. Akad. Wiss.*, 59, 290–7.
- Engelhardt* (1936). Die Geochemie d. Bariums. *Chemie d. Erde*, 10, 187–246.
- Ergle D. R.* (1940). Iodine content of some Texas soils. *Soil Sci.*, 49, No 5, 361–369.
- Жолчинский И. П.* (1908). Журнал опытной агрономии, 9, 154.
- Жорихов Е. А.* (1939). Социалистич. сельск. хозяйство, № 3–4, 44.
- Ichikawa C.* (1934). Manganese compounds in Japanese soils. The relation of manganese compounds to the fertility of the soil. *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, 10, 323–29.
- Имшенецкий А. А.* (1924). Кубанские степи. Рост./Дон, 70.
- Itano A. a. Tuzi* (1934). Investigation on. I contents in the soils in Jap. *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, 10, 524.
- Itano A. a. Tuzi* (1934). Investigation on the iodine contents in the soil in Japan. *J. Sci. Soil a. Manure Japan*, 8, 417.
- Itikawa T.* (1934). Investigation of the Mn and Ti composition of Manchurian soils. *J. Sci. Soil Tokyo*, 8, 285–296.
- Иванов Д. Н.* (1939). Количественное определение меди в почвах спектральным методом. Почвоведение, № 11, 94.
- Иванов Д. Н. и Седлецкий И. Д.* (1946). К освоению торфяноболотных почв. Почвоведение, № 12, 745.
- Иванова Е. Н. и Копосов Н. А.* (1937). Почвы Хибинских тундр, часть II, СОПС АН СССР, серия Кольская, вып. 13, 1–78.
- Iyer C. R., Harihara a. Rajagopalan R.* (1936). Determination of manganese in soils. *J. Indian Inst. Sci.*, A 19, Pt. 7, 57–66.
- Jourissen a. Prost* (1899). The presence of zinc in the soil and the products of the soil from different parts of the Province of Liege. *BuL Assoc. Belge Chim.*, 16, No 6, 272–278.
- Jacobson H. G. M. a. Swanback T. R.* (1932). Manganese content of certain Connecticut soils and As relation to

- the growth of tobacco. *J. Am. Soc. Agron.*, 24, 237–245.
- Jordan J. V. a. Powers W. L.* (1946). Status of boron in Oregon soils and plant nutrition. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 11, 324–331.
- Jones H. W.* (1934). The occurrence and behavior of zinc in soils. *Florida Sta. Rep.*, 47–50, 91–93, 94.
- Jones J. S. a. Hatch M. B.* (1937). The significance of inorganic spray residue accumulations in orchard soils. *Soil Sci.*, 44, No 1, 37–65.
- Joffe J. S. a. Pugh A. J.* (1934). Soil profile studies VI. Distribution of titanium in soils with special reference to podzols. *Soil Sci.*, 38, 245–257.
- Каминская Ш. Е.* (1941). Титан в главных зональных почвах Европейской части СССР. *ДАН СССР*, 33, № 1, 50–53.
- Каталымов М. В.* (1948). Значение бора в земледелии СССР. М.
- Kawamura* (1934). Studies on the soil colloids of our country. *J. Sci. Soil a. Manure Japan*, 8, 406.
- Kelley W. P.* (1909). Mn in some of its relations to the growth of pineapples. *J. Ind. Eng. Chem.*, 533–535.
- Kelley W. P., Mc George W. M. a. Thompson Alice R.* (1915). The soils of the Hawaiian Islands. *Hawaii Agric. Exp. Sta. Bull.*, No 40.
- Kelley W. P. a. Brown S. M.* (1928). Boron in the soils and irrigation waters of Southern California and its relation to citrus and walnut culture. *Hilgardia (California Sta)*, 3, No 16, 445–458.
- Kidson E. B.* (1937). Cobalt status of New Zealand soils. *New Zealand J. Sci. Technol.*, 18, No 9, 694–707.
- Kidson E. B.* (1938). Some factors influencing the cobalt contents of soils. *J. Soc. Ghem. Ind.*, 57, No 3, 95.
- Курсанов А. Т.* (1940). Материалы к новой постановке известкования. II. Роль Al, Fe и Mn в плодородии подзолистых почв и учет ее при известковании. *Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР*, 21, 7–33.
- Carlyle E. C.* (1931). Manganese in Texas soils and its relation to crops. *Texas Sta. Bul.*, 432, 37.
- Carrigan R. A. a. Rogers L. H.* (1940). The trace element content of certain Florida soils and related plant materials. *Proc. Soil. Sci. Soc. Florida*, 2, 92, 92–103
- Carr R. H. a. Brewer P. H.* (1923). Manganese, aluminium and iron ratio as related to soil toxicity. *Ind. Eng. Chem.*, 15, No 6, 634–637.
- Castrode A. H.* (1945). La presencia de titana en sullos de las Islas Canarias *Anales de fis. y quim*, 16, 1067.
- Cauer H.* (1939). Schwankungen der Iodmenge der Luft in Mitteleuropa, deren Ursache und deren Bedeutung für den Iodgehalt unserer Nahrung. *Beihefte Zo. angew. Chem.*, No 34.
- Claffy E. W.* (1947). Spectrochemical analysis of rocks and minerals. *Am. J. Sci.*, 245, No 1, 35.
- Clarke F. W.* (1924). The data of geochemistry. W.
- Coleman R.* (1945). Boron content of Mississippi soils and plants. *Better Crops with Plant Food*, 29, No 6, 11–13, 42–3.
- Conner S. D.* (1932). Factors affecting manganese availability in soil. *J. Am. Soc. Agron.*, 24, No 9, 726–733.
- Contino A.* (1911). The manganese content of Italian soils. *Staz. Sper. Agr. Ital.*, 33, No 1, 51–55.
- Cook F. G. a. Wilson J. B.* (1918). Boron and its effect on crops and its distribution in plants and soils in different parts of the United States. *J. Agric. Res.*, 13, No 9, 451.
- Copeman* (1945–46). Determination of As in soils. *Union of South Africa. Dep. Agr. Sci. Bull.*, 252, 5.
- Corner H. H. a. Smith A. M.* (1938). The influence of Co on pine disease in sheep. *Biochem. J.*, 32, 1800.
- Craig N.* (1935). Base-exchange relations in Mauritius soils. *Dep. Agr. Mauritius, Sugar Cane Research Sta. Bul.*, 9, 25.
- Chatin A.* (1851). Recherches sur l'iode dans Pair, les eaux, le sol et les produits alimentaires des Alpes de l'a France et du Piémont. *G. r. Acad. Sci.*, 35, 529.
- Chatin A.* (1854). Recherches de l'iode dans l'air, les eaux, le sol et les produits alimentaires du Jura, du Valais, de la Lombardie, de l'Allemagne et de la Belgique. *C. r. Acad. Sci.*, 38, 83.
- Knight H.* (1935). The selenium problem. *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.*, 18, 1, 103.

- Knight S. H. a. Beath O. A.* (1937). The occurrence of selenium and seleniferous vegetation in Wyoming. Univ. of Wyoming Agr. Exp. Sta. Bull., No 221.
- Koblí J.* (1941). Vápenec 2 Jemnice na Morave obsahující stroncium. Zprávy geol. Ustavu-Gechy-Moravu, 17, 2–17.
- Köhler R.* (1929). Zur Kenntnis des Iodes in Boden und Pflanzen. Zs. angew. Chem., 42, 192.
- Komroff M.* (1926). The travels of Marco Polo (The Venetian), 369 pp. N.J.
- Köhn M.* (1949). Über den Jodgehalt. von Böden etc. Zs. f. Pflanz., Düng. u. Bodenkunde, 148.
- Korppova A. u. Duchoň F.* (1949). Sborník Českoslov. Akad. Zeměděl. 22 (Бор и йод в почвах).
- Korinek J.* (1936). The microflora of a natural copper soil. Mem. Soc. Sci. Boheme, 2, 1–7.
- Коссович П. С. и Красюк А. А.* (1914). Исследование почв земельных угодий Вологодского молочно-хоз. ин-та. Сообщ. Бюро по зем. и почв. Уч. ком. ГУЗ, т. 3, № XIV, Спб.
- Kovach E. M.* (1944). An experimental study of the Rn content of soil gas. Trans. Am. Geophys. Union, 563–571.
- Ковда В. А.* (1939). Солонцы. Почвы СССР, т. I, 299–348.
- Ковальский В. В. и Чебаевская В. С.* (1949). Значение кобальта в питании романовской овцы. Докл. Всес. акад. с.-х. наук им. В. И. Ленина, вып. 2, 45–48.
- Krügel G., Dreyspringt C. u. Lotthammer R.* (1941). Beitrag zum Borproblem. Zs. analyt. Chem., 123, 15.
- Круглова Е. К.* (1941). О действии борных и марганцевых удобрений на урожай хлопчатника в условиях Средней Азии. Применение микроудобрений ВАСХНИЛ, 81–94.
- Krul W.* (1933). The iodine content of soil solution as related to the hydrological history. Ingénieur, 48 A, 216.
- Kruminš K. I.* (1931). Latvijas Universitātes Raksti. Lauksaimniecības facultātes. ser. II, 2, S. 61–108.
- Lahner Ilse* (1939). Uran- und Thoriumbestimmungen an Kalken und Dolomiten und die Frage des radioactiven Gleichgewichtes in diesen Gesteinen. Sitzungsberichte, Abt. II-a, 148, H. 3–4, 149.
- Lakin H. W., Williams K. T. a. Byers H. G.* (1938). «Nontoxic» seleniferous soils. Ind. Eng. Chem., 30, No 5, 599.
- Lakin H. W. a. Byers H. G.* (1941). Selenium occurrence in certain soils in the United States, with a discussion of related topics: 6-th report. US. Dep. Agr. Tech. Bull., 783, 26.
- Landergren S.* (1945). Geochemistry of boron. I. Spectrochemical determination of boron in silicate rocks and sediments. Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 19 A, No 25, 7.
- Landergren S.* (1945). Contribution to the geochemistry of boron. II. The distribution of boron in some Swedish sediments, rocks, and iron ores. The boron cycle in the upper lithosphere. Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 19 A, No 26–31.
- Ledere M. A.* (1872). Manganese content of soils and plants. C. r. Acad. Sci, 75, 1209–1214.
- Lee C. K.* (1941). Chemical characteristics of some important soil types in China. J. Chinese Chem. Soc., 8, 160–169, и Soil Sci., 1943, 55, 343.
- Leeper G. W.* (1947). The forms and reactions of manganese in the soil. Soil Sci., 63, No 2, 79–95.
- Lehmann K. B.* (1896). Hygienische Studien über Kupfer. IV. Der Kupfergehalt von Pflanzen u. Thieren in Kupferreichen Gegenden. Arch. Hygiene, 27, 1.
- Leitmeier H. a. Barber H.* (1947). Manganese content of some Tertiary soils in Austria. The chemistry of manganese. Monatsh., 77, 264–281.
- Leroux D.* (1944). «Available» manganese in soil. C. r. Acad. Agric., 30, 255–259.
- Lewis A. H.* (1943). The Teart pastures of Somerset. II. Relation between soil and Teartness. J. Agr. Sci., 33, 52–57.
- Левин Ф. И.* (1947). Перемещение Si, Al, Fe и Mn в профиле южных черноземов. Вестник Моск. ун-та, № 5, 121.
- Lillig R.* (1920). Pharm. Ztg., 55, 500.
- Lockemann G.* (1929). Chemische Untersuch. zur Haffkrankheit. Bioch. Ztg., 207, 194.
- Lucas Robert E.* (1948). Chemical and physical behavior of copper in organic soils. Soil Sci., 66, No 2, 119–130.
- Luchetti G.* (1938). Ricerche sui terreni della zona boracifera di Larderello. Annali (già Bollettino) della Facoltà di Agraria della R. Università — Pisa, Nuova Serie, I, 177–196.

- Lunde Gulbrand* (1928). Über das Vorkommen des Platins in norwegischen Gesteinen und Mineralien. Zs. anorg. allg. Chem., 161, H. 1–2, B. 172, 127, S. 16–102.
- Lundblad K., Svanberg O. a. Ekman P.* (1949). The availability a. fixation of copper in Swedish soils plant a. soil, 1, 277.
- Lundegardh H.* (1948). Some aspects of the determination and distribution of zinc. Kgl. Lantbruks — Hogskol. Ann., 15, 1–36.
- Mc Donald J. A. a. Rodriguez* (1935). The manganese content of West Indian Cacao soils. Imper. Coll. Trop. Agr. (Trinidad), 4-th Ann. Rp. Cacao Res., 93–97.
- Mc. George W.* (1913). Rep. of the Hawaii Agr. Exp., 51. Report of the assistant chemist.
- Mc Carrison R., Newcomb C., Viswanath B. a. Norris R. V.* (1927). Relation of endemic goiter to the iodine content of soil and drinking water. Ind. J. Med. Res., 15, 207.
- Mc Hargue J. S.* (1913). The occurrence of barium in tobacco and other plants. J. Am. Chem. Soc., 35, No 6, 826.
- Mc Hargue J. S.* (1925). The occurrence of copper, manganese, zinc, nickel and cobalt in soils, plants and animals and their possible function as vital factors. J. Agric. Res., 30, 193.
- Mc Hargue J. S.* (1934). Iodine content of corn produced in 19 eastern Kentucky counties. Ky Agr. Exp. Sta., 46, Annual Rep., 44–45.
- Mc Hargue J. S.* (1943). Iodine in soils, waters and farm products of Kentucky. Ky Agr. Exp. Sta. Bull., 447, 24.
- Mc Hargue J. S. a. Hodgkiss W. S.* (1942). Report on the determination of boron and fluorine in soils. J. Assoc. Agric. Chem., 25, No 1, 311–313.
- Mc Intire W. H.* (1945). Soil content of fluorine and its determination. Soil Sci., 59, 105–109.
- Mc Naught K. J.* (1937). Cobalt content of limonites used in the treatment of bush sickness. New. Zealand J. Sci. Technol., 18, No 8, 655–661.
- Mc Naught K. J. a. Paul G. W.* (1940). Cobalt deficiency on limestone soil. New Zealand J. Sci. Technol., 21, A, 343–344.
- Mc Vickar M. H.* (1942). Manganese status of some important Ohio soil types and uptake of manganese by Kentucky blue grass. J. Am. Soc. Agron., 34, 123–8.
- Malač B.* (1931). Zur Frage des Titans in den mährischen Böden. I Mittlg. Věstník čsl. acad. zeměd. Prag., 7, 665.
- Малюга Д. П.* (1944). К вопросу о содержании кобальта, никеля и меди в почвах. ДАН СССР, 43, № 5, 216–220.
- Малюга Д. П.* (1946). К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере. Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, 8, 73–142.
- Mann P. J. G. a. Quastel J. H.* (1946). Manganese metabolism in soils. Nature, 158, 154–156.
- Manns T. F. a. R. Russell* (1935). Analysis of soils for copper. Dep. Agr. Exp. Sta. Bull., 192 (Ann. Rep. 1934), 50–1.
- Maquenne L. et Demoussy E.* (1920). Le cuivre dans la terre et les plantes. Bull. Soc. Chim. d. Fr., 27, 266.
- Marbut G. F.* (1935). Soils of the United States. Atlas of Americ. Agricult.
- Marsden E. a. Watson-Munro* (1944). Radioactivity of New Zealand soils a. rocks. New Zealand. J. Sci. Technol., 26, 99–114.
- Marsh A. W. a. Powers W. L.* (1945). Responses of plants to additions of manganese to some Oregon soils. J. Am. Soc. Agron., 37, 1–8.
- Mason E.* (1933). Trans. Proc. Roy. Soc. N.Z., 63, 373.
- Maunsell P. W.* (1945). The cobalt content of some North Island (New Zealand) limestones. New Zealand J. Sci. Technol., (A) 27, 42–44.
- Maufe H. B.* (1928). См. Hall.
- Mazzocco P.* (1929). Teneur en iode de l'air, du sol, de l'eau et des aliments dans une région a goitre endémique. Rev. Soc. argentina biol., 5, 440.
- Midgley A. R. a. Dunklee D. E.* (1947). Boron for Vermont soils and crops. Vermont Agr. Expt. Sta. Bull., 539, 3, 19.
- Middleton H. E., Slater C. S. a. Byers H. G.* (1932). Physical a. chemical characteristics of soils from the erosion experiment stations. US Dep. Agr. No 316.

- Miller J. T. a. Byers H. G. (1937). Selenium in plants in relation to its occurrence in soils. J. Agr. Res., 55, 59.
- Minami E. (1935). Selen-Gehalte von europäischen und japanischen Tonschiefern. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, N.F., 1, No 12, 143–145.
- Minami E. (1935). Gehalte an seltenen Erden in europäischen und japanischen Tonschiefern. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, N.F., 1, No 14, 155.
- Mitchell J. H. (1929). Study of iodine in South Carolina. Science (n.s.), 69, 650–651.
- Mitchell R. L. (1939). Soil analysis. Spectrographic analysis in Great Britain, London, p. 58.
- Mitchell J. H. (1941). Sources and distribution of iodine in South Carolina with special reference to types of soil and rocks. Soil Sci., 52, 5, 365.
- Mitchell R. L. (1944). The distribution of trace elements in soils and grasses. Proceedings of the Nutrition Society, 1, 183–189.
- Mitchell R. L. (1945). Cobalt and nickel in soils and plants. Soil Sci., 60, No 1, 63–70.
- Mitchell R. L. (1946). Applications of spectrographic analysis to soil investigations. The Analyst, 71, No 845, 361–368.
- Mitchell, Warner a. Morrow (1928). S. Carolina Agr. Exp. Sta. Clemson Agr. Coll. Bull., 252.
- Moxon A. L. (1937). Alkali disease or selenium, poisoning. Agr. Exp. Sta. S. Dak. St. College Bull., 311.
- Moxon A. L. a. Olson O. E. (1940). Se-Content of plants and soils. S. Dak. Agr. Exp. Sta. 53-rd Ann. Rep., 15.
- Moxon A. L., Searight M. V., Olson O. E. a. Sisson L. L. (1944). Arsenic content of South Dakota cretaceous formations. S. Dak. Acad. Sci. Proc., 24, 68–81.
- Mulder E. G. (1938). Over de beteekenis van koper voor de groei van planten en microorganismen en het bijzonder een onderzoek naar de oorzaak der ontginningsziekte. Wageningen.
- Muir A. (1934). The soils of the Teinlands state forest. Forestry, 8, 25.
- Musierowicz A. u. But W. (1948). Polish Agr. Forest, Ann. 50, 71.
- Набоких А. Н. (1913). Светлосерые подзолистые суглинки лесостепи. Зап. Имп. Об-ва с.-х. Южн. России. Одесса.
- Netto de Paiva I. E. (1942). Manganese in the soils of the state of Sao Paulo (Brazil). Anais. assoc. quim. Brasil., 1, 42–54; 126–152; 159–189.
- Nichols M. L. a. Rogers L. H. (1944). Determination of small amounts of Mo in plants and soils. Ind. Eng. Chem., An. Ed., 16, 137–40.
- Niel van C. B. (1935). A note on the apparent absence of Azotobacter in soils. Arch. Mikrobiol., 6, H. 3, 215.
- Niggli. См. Olaf Tamm (1930–1931).
- Никитина А. И. О бурых лесных почвах горного Таджикистана. Труды почв. инст., 28, 196.
- Ногина И. А. (1948). Влияние пород на подзолообразование в горной части ср. Урала. Труды почв, инст., т. 28, 105.
- Noda a. Sai C. (1938). Relation between the iodine content of Manchurian soil a. endemic goiter. Jap. J. Med. Sci., 8, Intern. Med. Pediat., Physiat., 5, Proc. 55.
- Noll W. (1934). Geochimie des Strontiums. Chemie d. Erde, 8, 507–600.
- Norris R. V. a. Rama Rao D. A. (1928). The estimation of iodine in soils. J. Ind. Inst. Sci., 11 A (pt. 7), 75–79.
- Огнев Г. Н. (1927). Почвы участка Петергофского н.-иссл. ин-та. Труды ИП—АН, вып. 2, 254–285, Л.
- Olson O. E. a. Jensen C. W. (1940). The absorption of selenate and selenite selenium by colloidal ferric hydroxide. S. Dak. Acad. Sci. Proc., 20, 115–121.
- Olson O. E., Sisson L. L. a. Moxon Al. L. (1940). Absorption of selenium a. arsenic by plants from soils under natural conditions. Soil Sci., 50, 115.
- Olson O. E., Whitehead E. I. a. Moxon Alvin L. (1942). Occurrence of soluble selenium in soils and its availability to plants. Soil Sci., 54, No 1, 47.
- Orr J. B., Kelly F. C. a. Stuart G. L. (1928). The effect of Iodine manuring on the I content pf plants. J. Agr. Sci., 18, 159.

- Orr J. B. a. Leith I. (1929). Iodine in Nutrition. Med. Res. Council., Spec. rep. ser., N 123.
- Остряков А. Н. К познанию латеритных почв, ч. II. Казань.
- Patterson J. B.E. (1938). Some observations on a disease of sheep on Dartmoor Empire J. Exp. Agr., 6, 262.
- Павлов Е. Ф. (1933). Поглощенный марганец. Изв. Горского с.-х. ин-та, II, (8), вып. 2, 3–32.
- Peech Michael (1939). Chemical studies on soils from citrus groves in Florida. Florida Agr. Exp. Sta. Techn. Bull., 340, 50.
- Пе́йве Я. В. и А́йзпу́ште И. П. (1949). О содержании кобальта в почвах Латвийской ССР. Latvijas PSR Zinātņu Akad. Vēstis, No 5 (22).
- Pelišek Josef (1940). Výskytu vzáchéno proku gallia v moravských půdách. Sborník České Akad. Zemědělské Ročník, 15, Sešit 1, 61–64.
- Pelišek Josef (1940). Rozsifení baria a. stroncia v moravských půdách. Sborník České Akad. Zeměd. Ročník, 15, Sešit 3, 222–232.
- Pelišek Josef (1940). The distribution of Li, Rb and Gs in Moravian soils. Sborník Českoslov. Akad. Zemědělské, 15, 402–405.
- Pelišek J. (1941). Roršifení Cr, Zn, Ni a Co v moravských půdách. Sborník České Akad. Zeměd., 16, 50.
- Pelišek J. (1942). The occurrence of the microelement tin in West Moravian soils. Sborník Českoslov. Akad. Zemědělské, 17, 46–49.
- Pellet N. a. Fribourg (1905). Ann. Sci. Agr., 2 ser., 19, No 1, 11, 20–84.
- Perrin D. D. (1946). Determination of molybdenum in soils. New. Zealand J. Sci. Technol., 28 A, 183–187.
- Полынов Б. Б. (1927). Пески Донской обл., их почвы и ландшафты. Труды почв. инст., 2, 1.
- Полынов Б. Б. и Лисовский В. И. (1930). Матер. Ком. исслед. Монг. и Ту-винск. Нар. Респ. и Бурят-Монг. АССР, 9, 3.
- Полынов Б. и Тумилович Л. (1936). Титан в коре выветривания. Сборник акад. В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогич. деят., 1, стр. 121.
- Пономарев Г. М. и Седлецкий И. Д. (1940). О генезисе почв черноземного и солонцового рядов в Черниговской лесостепи. Труды почв. ин-та АН СССР, 24, 243–308.
- Пономарев Г. М. и Антипов-Каратаев И. Н. (1947). Почвы степных типов etc. Труды почв. инст., 25, 29.
- Порфирьев Н. А. (1925). Титан в почвах Татареспублики. Сб. научн. статей Казанск. ин-та с. х. и лесоводства, вып. 1, 33.
- Порфирьев Н. А. и Троицкая К. В. (1937). К вопросу о нахождении никеля в некоторых типах почв. Уч. зап. Казанск. Гос. ун-та, 97, № 1, 51–66.
- Porlezza C. e. Donati A. (1924). Atti Acad. d. Lincei, (5), 33 R., 235.
- Powers W. L. (1939). Will Iodine come to be considered as essential plant nutrition. Science, 89, 434.
- Powers W. L. a. Pang T. S. (1947). Status of zinc in relation to Oregon soil fertility. Soil Sci., 64, No 1, 29–37.
- Прасолов Л. И. (1939). Чернозем как тип почвообразования. Почвы СССР, т. 1 225–260; Труды почв. инст., 25, 5 (1947).
- Прасолов Л. И. и Антипов-Каратаев И. Н. (1939). Каштановые почвы. Почвы СССР, т. I, 261–298.
- Prat S. a. Komárek K. (1934). Vegetace u měděných dolů. Sborník MAP ročník VIII, č 8, 1–15.
- Prince A. L. a. Toth S. I. (1938). Studies on the behavior of manganese in soils. Soil Sci., 46, No 2, 83–94.
- Pritzker (1923). Techn. Ind. Schweiz. Chem. Ztg., 17, 185.
- Purvis E. R. a. Ruprecht R. W. (1934). Occurrence and behavior of less abundant elements in soils. Fla. Agr. Exp. Sta. Ann. Rep., 50.
- Rankama K (1941). On the use of the trace elements in some problems of practical geology. Bull. d. I. Commiss. Géolog. de Finlande, No 126, 90–106.
- Reith J. F. (1933). Iodgehalte von niederländischen Böden im Zusammenhang mit einigen geologischen und landwirtschaftlichen Fragen. Zs. Pflanzenernähr., Düngung und Bodenkunde, H. 4/6, B. 31, 215.
- Reith I. F. (1933). The iodine problem and the soil. Landbowk Tijdschr., 45, 271–284.

- Ремезов Н. П. (1925). Почвенный покров Долгопрудного опытного поля. Тр. НИУ, в. 30, М.
- Ремезов Н. П. и Голубев И. Ф. (1930). Почвенный покров Люберецкого опытного поля. Тр. НИУ, в. 77, М.
- Remington R. E., Bartow-Culp F. a. Kolnitz H., v. (1929). The potato as an index of iodine distribution. J. Am. Chem. Soc., 51, 10, 1942.
- Riechert F. a. Trelles R. A. (1921). Presence of arsenic as a normal element in vegetable soils. An. Assoc. Quim. Argentina, 9, No 42, 89–95.
- Rigg T. (1940). Mineral content of pastures cobalt investigation at the Cawthron Institute. 1939–40, New Zealand Dep. Sci. Ind. Research, Ann. Rept., 14, 41–4.
- Rigg T. a. Askew H. O. (1934). Soil a. mineral supplements in the treatment of bush sickness. Emp. J. Exp. Agr., 2, No 5, 1–8.
- Robinson W. O. (1914). The inorganic composition of some important American soils. Bull. US Dep. Agr., No 122, 1–27.
- Robinson W. O. (1919). The water soluble manganese of soils. Science, 50, 423.
- Robinson W. O. (1929). Detection and significance of manganese dioxide in the soil. Sci., 27, No 5, 335–351.
- Robinson W. O. (1943). The occurrence of rare earths in plants and soils. Soil Sci., 56, No 1, 1.
- Robinson W. O. a. Glen Edgington (1946). Fluorine in soils. Soil Sci., 61, No 5, 341–355.
- Robinson W. O., Steinkoenig L. A. a. Miller C. F. The relation of the rarer elements in soils and plants. US Dep. Agr. Bull., No 600, 1917.
- Robinson W. O., Whetstone R. R. a. Byers H. G. (1938). Studies on infertile soils. II Soils high in barium. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 3 (1939), 87.
- Robinson W. O., Whetstone R. R. a. Byers H. G. (1939). Determination and distribution of boron in soils. A preliminary report. Amer. Fert., 91, No 6.
- Роде А. А. (1937). Подзолообразовательный процесс. Изд. АН СССР. М.
- Rogers L. G. et al. (1939). Distribution of macro- and microelements in some soils of Peninsular Florida. Fla. Agr. Exp. Sta. Techn. Bul., 341, 17, 18, 21.
- Розанов А. Н. и Раишевская И. М. (1948). Результаты общего и пофракционного изучения химического состава светлых сероземов. Труды почв. инст., 29, 161–178.
- Russel R. a. Manns T. F. (1933). Hort. The value of copper sulphate as a plant nutrient. Soc., Trans., 23, 51.
- Sahama Th. G. a. Vähätalo V. (1941). X-ray-spectrographic study of the rare earths in some Finnish eruptive rocks and minerals. Bull. Comm. Géol. de Finlande, 14, No 126, 50–83.
- Salminen A. (1936). Titanin Rikastuminen saveen. Suomen Kemistilehti, A 9, 1, 1; Ann. Acad. Scient. Fennical, Ser. A, 44, 6, (1935).
- Salminen Antti (1938). The presence of titanium in chemically unweathered soils. Soil Sci., 46, No 1, 41–49.
- Salto L. (1939–1940). Boron content of Italian soils. Rend. ist. Lombardo sci., 73, 623–632.
- Самойлов Я. В. и Тумов А. Г. (1917–1918). Железомарганцевые желваки со дна Черного, Балтийского и Баренцова морей. Тр. Геол. и мин. музея, 3, вып. 2, 1922.
- Samuel G. a. Piper G. S. (1928). Grey Speck Disease of Oats. J. Dep. Agr. Sci. Australia, 31.
- Sarato Uitiro (1938). XXXVI Solution of copper in soils. Japan. J. Med. Sci. II, Biochem., 4, 1–99–202.
- Satterly I. (1911). The quantities of Ra a. Th emanations contained in the air of certain soils. Proc. Cambridge Phil. Soc., 16, 360.
- Scharrer K. (1935). Über den Iodgehalt südenscher Böden. Zs. Pflanzenernähr., 39, 315.
- Schaller F. W. (1948). Boron content and requirements of West Virginia soils. Soil Sci, 66, No 5, 335.
- Schreckenthal G. (1927). Über Nickelbestimmungen in Erde. Zs. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde, (A) 10, 104–107.
- Scott R. G. (1932). J. Dep. Agr. Sci. Austr., 35, 776. Field Exp. with Mn.
- Scott W. W. a. Webb S. K. (1932). Determination of minute amounts of boron in soils. J. Ind. Eng. Chem., An. Ed., 4, No 2, 180.

- Scribner B. F.* (1939). Spectroscopic detection of rare earths in plants. Proc. 6th Summer Confer. Spectroscop., 10.
- Searight W. V. a. Moxon A. L.* (1945). Selenium in glacial and associated deposits. S. Dak. Agr. Exp. Sta., Tech. Bull., No 5, 33.
- Searight W. V., Moxon A. L., Hilmoc R. J. a. Whitehead E. I.* (1946). Occurrence of selenium in Pleistocene deposits and their derivatives in South Dakota. Soil Sci., 61, 455–463.
- Седлецкий И. Д.* (1946). Титан и коллоидно-дисперсные минералы зоны гипергенеза. Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Изд. АН СССР, М.
- Седлецкий И. и Иванов Д.* (1941). Распределение меди в главнейших типах почв Союза ССР. ДАН СССР, 30, № 1, 51.
- Селиванов Л. С.* (1946). Геохимия и биогеохимия рассеянного брома. Тр. Био- геохим. лаб. АН СССР, 8, 5–72.
- Shedd O. M.* (1914). The occurrence of manganese in Kentucky soils and its possible significance. J. Ind. Eng. Chem., 6, No 8, 660–664.
- Sherman G. D., Mc Hargue J. S. a. Hodgkiss W. S.* (1942). Determination of active manganese in Soil. Soil Sci., 54, No 4, 253–258.
- Sherman G. D. a. Harmer P. M.* (1941). Manganese deficiency of oats on alkaline organic soils. J. Am. Soc. Agron., 33, No 12, 1080–1092.
- Sherman G. D. a. Harmer P. M.* (1943). The manganous-manganic equilibrium of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. (1942). 7, 398–405.
- Shore a. Andrew* (1934). J content of soil. New Zealand Dep. Health. Bull., 45.
- Синякова С. И.* (1939). Содержание бора в почвах СССР. Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, 5, 151–159.
- Синякова С. И.* (1945). О распространенности свинца в почвах. ДАН СССР, 48, № 9, 677–679.
- Синягин И. Н.* (1946). Микроэлементы в почвах сероземной зоны. Проблемы Советского почвоведения, сб. 14, 125–137.
- Sizoo G. J. a. Hoogteijling P. J.* (1947). Radioactivity and granular composition of soil. Physica, 13, No 9, 517–528.
- Skaptason J. B.* (1940). Copper content of Long Island soils in relation to tuber rot of potatoes. Amer. Potato J., 17, 88–92.
- Slater C. S., Holmes R. S. a. Byers H. G.* (1937). Trace elements in the soils from the erosion experiment stations, with supplementary data on other soils. US Dep. Agr., Techn. Bull., 552, 23.
- Смирнов И. И.* (1927). Аналитические материалы по изучению почв опытных полей сети опытных угодий Уральской обл. Пермск. с.-х. опытно. ст. Результ. раб. агрох. отд. за 1926 г., Пермь.
- Smolik L.* (1933). Beitrag zur Chemie des Mangans in Böden. Bull. Tschech. landw. Akad. Nr., 9, 134.
- Smolik L.* (1936). O jodu v Československijch půdach. Zemský výzkumný ústav zemědělský v Brně Sekce Orgopedologická. Roch. 10, sešit 1, 36, Sborník Česko- slovenske Akad. Zemeděl.
- Smolik L.* (1938). Titan und Iod in Tschechoslowakischen Boden. Verb. Kommiss. Int. Bodenkund. Ges. 2. Kommiss. Ber. A, 57–59.
- Соколовский* (1933). Грунтознавство, стр. 302. Харьков.
- Sornay P., de* (1912). The solubility of manganese in soils. Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill., 30, No 3, 96–100.
- Stanfield K. E.* (1935). Determination of Mo in plants and soils. Ind. Eng. Chem., An. Ed., 7, No 4, 273.
- Stanton D. J.* (1944). The Co content of some South Island (New Zealand) limestones. New Zealand J. Sci. Technol., 25 A, No 5, 221–4.
- Stanton D. I. a. Kidson E. B.* (1939). Cobalt status of soils and pastures in the Sherry and Wangapoka Districts Nelson. New Zealand J. Sci. Technol., 21 B, 65–76.
- Steenbjerg F.* (1933). The manganese content of Danish soils. I. Exchangeable manganese. Tidsskr. Planteavl., 39, 401–436.
- Steenbjerg F.* (1934). Manganese content of Danish soil. II. The exchangeable manganese and its dependence on fertilizing and soil treatment. Tidsskr. Planteavl., 40, 337–365.
- Steenbjerg F.* (1935). The exchangeable manganese in Danish soils and its relation to plant growth. Trans. 3-rd Int. Congr. Soil Sci., Oxford, 1, 198–201.

- Steenbjerg F. (1940). Copper in soils and cultivated plants with special reference to white-tip disease. Tidsskr. Planteavl., 45, 259.
- Steenbjerg F. (1940). Kobber i jord og kultutplanter med Særligt henblik paa gulspidssyge. Tidsskr. Planteavl., 118.
- Steenbjerg F. (1943). Cu in soil and cultivated plants. II. Tidsskr. Planteavl., 47, 557–598.
- Steenbjerg F. a. Boken E. (1950). Copper content a. copper deficiency in Danish soil types. Plant a. soil., 2, 195.
- Stein A. (1912). Ruins of desert Cathay. Personal narrative of explorations in Central Asia and Westernmost China. London.
- Steinkoenig L. A. (1915). Lithium in soils. J. Ind. Eng. Chem., 7, No 5, 425–426.
- Steinkoenig L. A. (1919). Relation of fluorine of soils, plants and animals. J. Ind. Eng. Chem., 11, 463.
- Stewart J., Mitchell R. L. a. Stewart A. B. (1941). Empire J. Exp. Agric., 9, 145.
- Stewart J., Mitchell L. L. a. Stewart A. B. (1942). Pining in sheep. Empire J. Exp. Agric., 10, 57.
- Stock A. u. Cucuel F. (1934). Die quantitative Bestimmung kleinster queck- silbermengen. Naturwissenschaften, H. 22/24, стр. 390.
- Stoklasa J. (1932). Biologie des Radiums und Uraniums. I Band.
- Stoklasa J. (1927). Über die Verbreitung des Iodes in Natur. Zs. angew. Chem., 40, 7–19.
- Stolze E. (1936). Über die Bestimmung kleinster Mengen Kupfer Varnehmlich in Pflanzen. Bodenkunde und Pflanzenernähr., 1 (46), ½.
- Svanberg O. (1938). Lantbrukshögs., Ann. 5, 355.
- Svanberg O. a. Ekman P. (1949). Some analytical work on cobalt in Swedish hay a. soils. KgL Lantbruks — Hogskol, Ann. 16, 558.
- Takazawa Futoshi a. Sherman G. D. (1947). The polarographic determination of zinc in soil. J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 30, No 1, 182–188.
- Takamori T. (1938). Endemien in Mandschukuo. Jap. J. Med. Sci., 8, 129.
- Tamm O. (1925). Sverig. geol. a. ser. C., No 333.
- Tamm O. (1930–1931). Studier over Jord — manstyper och deras Förhållan- detill Markens Hydrologi i nordsvenska Skogsterränder. Meddeland. Från. Stat. Skogsforssöksanstalt, H. 26, 163.
- Tanada T. a. Dean L. A. (1942). Boron in some Hawaiian soils and crops. Hawaiian Planters Record, 46, 65–74.
- Terlikowski F., Nowicki B. (1932). Zawartosć boru w niktórych glebach roólinach i nawozach. potasowych. Roczniki Nauk Rolniczych i Iesnych, 28, 1–2, 135.
- Ter-Meulen H. (1931). Sur la repartition du Mo dans la nature. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 50, No 4 (4 ser. XII), 491.
- Thomas W. (1923). Ultimate analysis of the mineral constituents of a Hagerstown silty-clay loam soil and occurrence in plants of some of the elements found. Soil Sci., 15, No 1, 1–18.
- Thorne D. W., Derby Laws W. a. Wallace Arthur (1942). Zinc relationships of some Utah soils. Soil Sci., 54, No 6, 463–468.
- Tinelli R. (1948). Sur la présence du chrome dans les sols de France. C. r. Acad. Sci., 227, 608–610.
- Тюрин И. В. (1922). Песчаные почвы основных боров Казани. Вести. Каз. обл. с.-х. опыtn. ст., № 1–2, Казань.
- Тюрин И. В. (1925). Почвы Казанской обл. с.-х. опыtn. ст. Бюлл. № 3 Каз обл. с.-х. опыtn. ст., Казань.
- Толмачев Ю. М. и Филиппов А. Н. (1936). О нахождении Li, Rb и Cs в базальтах, гранитах, полевых шпатах и глинистых сланцах. Сб. «Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности», 1.
- Trelles R. A. a. Amato F. D. (1950). As, V a. Mo in the soils and certain strata of the Argentina Republic. Anales Sol. cient. Argent., 149, 93.
- Truchot P. (1874). De la présence de la lithium dans see sol de la Limagne et dans les eaux minérales d'Auvergne. C. r., 78, 1022.
- Truninger (1922). Landw. Jahrb. d. Schweiz.
- Tschirch A. (1893). Das Kupfer von Standpunkte der gerichtlichen Chemie, Toxicologie und Hygiene. Stuttgart.

- Тумин Г. (1909). Материалы к оценке земель Смоленской губ., 4, 5, 65, Смоленск.
- Тьюман (1944). Mn-deficient soils. *Nature*, 154, 336.
- Underwood E. I. a. Harvey R. I. (1938). Enzootic marasmus: the cobalt content of soils, pastures and animal organs. *Australian Vet. J.*, 14, 183–189.
- Urzua H. H. (1939). Quantitative determination of iodine, copper and boron in cultivated soils. *Bol. Min. Agric. Chile*, 6, No 19, 61–67.
- Failyer G. H. (1910). Ba in soils. *US Dep. Agr. Bur., Soils Bull.*, 72, 23.
- Fellenberg T h., v. (1924). VII. Mitt. Über den Iodgehalt der Gesteine, der geologischen Formationen und der Mineralien und über die Bedingungen der Iodan-reicherung in Erden. *Bioch. Zs.* 152, 153.
- Fellenberg T h., v. (1930). Über den Arsengehalt natürlicher und mit Arsenpräparaten behandelter Lebensmittel. *Bioch. Zs.*, 218, 300.
- Ferguson W. S., Lewis A. H. a. Wattson S. J. (1940). Jealott's Hill. *Res. Sta. Bull.*, No 1.
- Ферсман А. Е. (1933). Геохимия, том I–IV.
- Forchhammer I. (1865). *Pogg. Ann.*, 95, 90.
- Fraps G. S. a. Fudge J. F. (1940). Estimation of iodine in soils, plant material a. waters. *J. Assoc. Official Agr. Chemists*, 23, No, 1, 164.
- Fricke E. F. (1944). Mo-deficiency. *Tasmanian J. Agr.*, 15, 65–70.
- Fujimoto C. K. a. Sherman G. D. (1946). The effect of drying, heating and wetting on the level of exchangeable manganese in Hawaiian soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, (1945), 10, 107–112.
- Fujimoto Charles K. a. Sherman G. Donald (1948). Behavior of manganese cycle. *Soil Sci.*, 66, No 2, 131–146.
- Haas A. R. C. (1944). B in the palms and soils of date gardens in the Coachella valley of southern California. *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 44, 34–42.
- Хализев А. А. (1934). Химические стимулянты (Mn, B, Zn и As). М.
- Hall A. L. (1938). Analyses of rocks, minerals etc., Pretoria.
- Haml J. (1931). Estimation of titanium in Moravian soils. *Bull. Czech. Acad. Agric.*, 7, 924–928.
- Harmer P. M. (1942). The occurrence and correction of unproductive alkaline organic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 7, 378–386 (Pub. 1943).
- Harvey R. I. (1937). The Denmark wasting disease cobalt status of some West Australian soils. *J. Dep. Agr. W. Australia*, 14, 386–392.
- Hasles A. (1942). The boron content of soils and rocks. *Landw. Jahrb. Schweiz.*, 56, 486–498.
- Hasler A. (1943). Retention of Cu in soil. *Mitt. Lebensm. Hyg.*, 34, No 1/2, 79–90.
- Headden W. P. (1910). The occurrence of arsenic in soils, plants, fruits and animals. *Proc. Colorado Scient. Soc.*, IX, 345–360.
- Heintze S. G. (1938). Readily soluble manganese of soils and marsh spot of peas, *J. Agric. Sci.*, 28, p. 2, 175–186.
- Helbig (1914). *Naturw. Zeits. Fors. u. Landw.*, 12, 385.
- Hercus C. E., Aitken H. A., Thompson H. M. a. Cox G. H. (1931). Further observations on the occurrence of I. J. of Hyg., 31, 493.
- Hercus C. E., Benson W. N. a. Carter G. L. (1925). Endemic goitre in New Zealand and its relation to the soil iodine. *J. of Hyg.*, 24, 321–402.
- Hercus E. E. u. Roberts K. C. (1927). The iodine content of foods etc. *J. of Hyg.*, 26, 49. Herrera Albareda, F. Burriel Munoz Taboadela (1948). *Anales Inst. espan edafol ecol. y fisiol. vegetal. (Madrid)*, 7, 439.
- Herrman R. a. Lederle P. (1942). Methods for the determination of the trace elements in soils. II. The determination of chromium. *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.*, 28, 291–324.
- Heymann J. A. (1925). Iodium in het Waterleidingbedrijf. *Water en Gas*, No 4.
- Hibbard P. L. (1938). Estimation of copper, zinc and cobalt (with nickel) in soil extracts-dithionite methods particularly adapted to examination of soils. *Ind. Eng. Chem., An. Ed.*, 10, 615–618.
- Hibbard P. L. (1940). A soil zinc survey in California. *Soil Sci.*, 49 No 1, 63–73.

- Hibbard P. L. (1940). The chemical status of Zinc in the soil with method of analysis. *Hilgardia*, 13, 1.
- Hibbard P. L. (1943). Comparative amounts of Zn extracted from soils by a chemical solvent and by plants. *Soil Sci.*, 56, 433–442.
- Hilgard E. W. (1892). Report on the relations of soils to climate. *Bull. № 3*, US. Weather Bureau.
- Hirai Keizo (1937). Rare elements in soils I. Vanadium contents in soils. *J. Sci. Soil a. Manure Japan.*, 11, No 3, 278–284.
- Hirai Keizo a. Buichiro Takagi (1937). Certain rare elements in soils. *Bul. Sci. Fakultat, Terkultura, Kjusu Imp. Univ.*, 7, 239–244.
- Hirai K. a. I. Kanno. Rare elements in soils. II. *J. Sci. of Soil and Manure*, 282. Hoffmann W. (1941). Vegetationsversuche mit Humus und Sandböden, ein weiterer Beitrag zur Frage des Kupfermangels als Ursache der Urbarmachungskrankheit. *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.*, 25, 121–136.
- Holmes R. S. (1943). Copper and zinc contents of certain United States soils. *Soil Sci.*, 56, 4–6, 359–370.
- Hoogteijling P. J. a. Sizoo G. J. (1948). Radioactivity and grain size of soil. *Physica*, 14, No 2–3, 65–73.
- Hoon R. C. a. Dhawan C. L. (1943). The occurrence and significance of trace elements in relation to soil determination. *Indian J. Agr. Sci.*, 13, 601–608.
- Hopkins E. E., Pagan V. a. F. J. Ramires. Silva (1944). Iron and its importance in Puerto Rico. *J. Agr. Univ. Puerto Rico.*, 28, No 2, 93–101.
- Hopkirk C. S. M., Dayus C. V., Simpson B. W. a. Grimmett R. E. R. (1930). *N.Z.J. Agric.*, 40, 226.
- Hirai Keizo a. Buichiro Takagi (1937). The iodine contents in the soils. *Bul. Sci. Fakultat, Terkultura Kjusu Imp. Univ.*, 7, 245–253.
- Harrassowitz H. (1926). *Laterit. Geol. Paläontol.*, 4, 253.
- Harrassowitz H. (1930). Böden der tropischen Regionen. *Handb. d. Bodenlehre (Blanck)*, III.
- Hough G. (1937). Chemical and physical studies of certain hawaiian soil profiles. *US. Dep. Agr. Technol. Bull.*, 584 и 752 (1941).
- Цейтлин С. Г. (1939). Содержание бора в различных почвенных горизонтах и растениях. *Труды Биогеохим. лаб. АН СССР*, 5, 161–169.
- Цейтлин С. Г. (1944). Содержание радиоактивных элементов в некоторых почвах Крымского полуострова. *Труды Биогеохим. лаб. АН СССР*, 7, 128.
- Zuccari G. (1913). The presence of arsenic as a normal element of soil. *Gaz. Chim. Ital.*, 43, 11, No. 4, 398–403.
- Ярилова Е. А. (1940). Исследования в области миграции в почвах. Сообщение 1. Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия существования марганца. *Труды почв. инст. им. В. В. Докучаева и Нижневолгопроекта Наркомзема СССР*, т. XXIV.

Дополнительный список литературы (после 1950 г.)

- Виноградов А. П. (1956). Закономерности распределения химических элементов в земной коре. *Геохимия*, 1, 6.
- Виноградов А. П. (1957). О причинах накопления Ti в бокситах. *Изв. АН СССР, сер. геол. вып.*, стр. (в печати).
- П. А. Власюк и В. А. Зимина (1954). Содержание подвижных форм микроэлементов цинка и бора в почвах УССР. *Почвоведение*, № 5.
- Walsh T. a. others. Se levels in rocks, soils etc. *Trans. Int. Soc. Soil Sci. Comm.*, II и IV, 2, 167, 178.
- Walsh T. a. Fleming, O'Connor R. a. Sweeney A. (1951). Se toxicity associated with an Irish soil series. *Nature*, 168, 881.
- Ward F. N. (1951). A field method for the determination of tungsten in soils. *US Geol. Survey Circ.*, 119, 1–4.
- Weis F. (1929). *Biol. Medd Kbh.*, 7, N 9, 196.
- Gaarder T. a. Royset S. (1947). *Bergens Museums Arbok. 1946–1947. Naturw. Rekke*, N 5, 88.
- Fujimoto G. a. Sderman G. D. (1950). Cobalt content of typical soils and plants of the Hawaiian Islands *Agron.*, J. 42, 577–81.
- Grigg O. L. (1953). Determination of the available Mo of soils. *New Zealand J. Sci. Technol.*, 34 A, 405.

- Иванов Д. Н.* (1954). Содержание редких щелочных элементов в почвах. Почвоведение, № 2, 32.
- Иванов Д. Н.* (1950). Распространение Cu в почвах и роль метода удобрения и повышение урожайности сельскохозяйственных культур. Труды почв. инст., 34, 143.
- Dean Gueldenzu M.* (1951). (Результаты спектральн. анализов, исп.). An. Acad. Farm. Madr., 17, 237.
- Dean Gullbenzu M., Santos Ruiz A., Lopez Azcona J. M.* (1944). Estudio espectroquimico de algunos suelos espanoles. Anales edafol. ecol. fisiol. veg., 3, 301.
- Della Gatta* (1953). Mn. content. Ann. Sper. Agr., 7, 439.
- Evans H. J. a. Purvis E. R.* (1951). Mo status of some N. Jersey soils. Agron. J., 43, 70.
- Erminio Giovannini* (1954). Molybdenum content of Italian soils. Studi sassaresi, 32, 210–211.
- Johnson E. R. a. Graham E. R.* (1953). Trace elements and Missouri soils. Res. Bull. Mo. Agric. Exp. Sta., No 517, 16
- Cannon H. L.* (1952). The effect of U, V deposits on the vegetation of the Colorado Plateau. Am. J. Sci, 250, 10, 735.
- Cannon H. L.* (1956). Advances in botanical methods of prospecting for U. XX Cong- reso geologico Internacional.
- Carroll D.* (1953). Description of Montalto soil in Maryland. Soil Sci. 75, 87.
- Kellogg C. E. a. Nygard J. J.* (1951). Exploratory study of the principal soil groups of Alaska. Agric. Monogr., No 7, 138.
- Chiu T. F.* (1950). Agric. Res. Quart. Taiwan, 1, No 2, 31.
- Lundegardh P. H.* (1949). Aspects to the geochemistry of Cr, Co, Ni and Zn. Sverig. geol. Unders. Afh., 43, Ser. C., No 513, 50.
- Малюга Д. П. и Макарова А. И.* (1956). К вопросу о содержании микроэлементов в почвах и растениях в районах целинных земель. «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине», 485.
- Малюга Д. П. и Макарова А. И.* (1954). О содержании кобальта в почвах и растениях Тувы. ДАН СССР, 98, № 5.
- Малюга Д. П., Макарова А. И.* (1956). О содержании микроэлементов в некоторых почвах, развитых на рудных породах. Почвоведение, № 1.
- Малюга Д. П.* (1954). Опыт применения биогеохимического метода поисков рудных месторождений на Южном Урале. Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, 10.
- Mattson S., Eriksson E. and Vahtras K.* (1948). Forms of Mn. Lantbr. Hogs. Ann., 15, 291.
- Mitchell R. L.* (1948). Trace constituents in soils and plants. Research, London, 1, 159.
- Михельсон Х. К.* (1956). О содержании микроэлементов и эффективности микроудобрений на дерново-карбонатных почвах Эстонской ССР. «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине», № 0, 297. Изд. АН Латв. ССР, Рига.
- Morales Chofré E.* (1951). (Анализ испанских лесных почв, исп.) Bol. Inst. for invest. Exp., Madrid, N 55, 83.
- Norinder H., Metnieks A. and Siksna R.* (1952). Rn content of the air in the soil at Uppsala. Ark. geophys., 1, 571.
- Pack M. R., Toth S. J. a. Bear F. E.* (1953). Cu status of N. Jersey soils. Soil Sci., 75, 433.
- Painter L. Y., Toth S. J. a. Bear F. F.* (1953). Ni Status of N. Jersey soils. Soil Sci., 76, 421.
- Pelišek J.* (1939–1942). Ann. Acad. tchécosl. agric., 14, 150; 17, 175, 179.
- Пейве Я. В. и Иванова И. Н.* (1956). Содержание цинка в почвах Латвийской ССР. «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине», 479. Изд. АН Латв. ССР, Рига.
- Philipson T.* (1953). Boron in plant and soil. Acta agric. Scand., 3, 121.
- Rat L. de Saint and Tinelli R.* (1950). VIII Congr. Int. Ind. Agric. Brussels, 1, 211.
- Ravikovitch S.* (1953). The aeolian soils of the Northern Negew Proc. Int. Symp. Desert Res. Jerusalem. 404.
- Ramamoorthy B. and Viswanath B.* (1946). Spectroscopic estimation of B contents. Indian J. Agric. Sci., 16, 420.
- Reeve E., Prince A. L. and Bear F. E.* (1944). The boron needs of N. Jersey soils. Bull. N. J. Agric. Exp. Sta. N 709, 26.
- Robinson W. O. and Alexander L. T.* (1953). Mo content of soils. Soil Sci., 75, 281.
- Robinson W. O. and Alexander L. T.* (1953). Molybdenum content of soils. Soil Sci., 75, No 4, 287–293.

- Sancher Serrano, Barcia Goyanes* (1946). Rev. geofis. Madrid, 5, 172.
- Sastry V. V.K. and V. S. Wanath.* (1944). B and Mn content of some Indian soils. Indian J. Agric., Sci., 16, 426.
- Swaine D. J.* (1955). The trace-element content of soils. Common-wealth Bureau Soil Sci. Techn. Comm., No 48.
- Seelye F. T., Grange L. I. a. Davis L. H.* (1938). The laterites of W. Samoa. Soil Sci., 46, 23.
- Sherman G. D.* (1952). The Ti content of Hawaiian soils and its significance. Proc. Soil I acif. Sci., 4, 315.
- Shiga K. and Kodaira F.* (1952). Cum Sn, Mo, Mn, B, V, Ni contents. J. Sci. Soil. Tokyo, 22, 310.
- Shimo M. and Izawa G.* (1938). Occurrence of Ba in soils. J. Soc. Trop. Agric. Japan, 5, 77.
- Tavernier J. and Jacquín P.* (1952). Ann. agron. Paris, 3, No 5, 755.
- Tanasijević D. and Pavičević N.* (1953). Soil and Plant., Beograd, 2, 193.
- Teakle L. J.H., Hoare A. J. and Thomas J.* (1933). The value of Mn as a fertiliser in W. Australia. J. Dep. Agric. W. Austr., 10, 340.
- Toth S. J.* (1951). Mn. status of some N. Jersey soils. Soil Sci., 71, 467.
- Trelles R. A., Amato F. D. and Catalane E.* (1951). Mn in soils. An. Soc. cient. Argent., 151, 225.
- Tsuge T. and Terada S.* (1949). The selenium content in the pyrite a. soils in Japan. J. Agric. Chem. Soc. Japan., 23, 421.
- Ugarte Laiseca J.* (1949). (Лесная фитохимия, исп.). Bol. Inst. for. Invest. Exp., Madrid, No 44, 109.
- Fields M., Swindale L. D. and Richardson J. P.* (1952). Relation of colloidal hydrous oxides to the high cation exchange etc. Soil Sci., 74, 197.
- Fletcher A. L.* (1952). On the Ra content of secondary rocks. Phil. Magaz., 23, 279.
- Fujimoto G. and Sherman G. D.* (1951). Molybdenum content of typical soils and plants of the Hawaiian Islands. Agron. J., 43, 424.
- Hart M. L. and Deijs W. B.* (1952). Phosphorsäure, 12, 370.
- Haussmann G.* (1940). (Почвы Зап. Ливии, итал.). Agricoltura Colon., 34, 16, 71.
- Пеўе Я. В. и Аўзунте И. П.* (1953). Кобальт в почвах Латвии. Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, 1949, N 5, 19–97.
- Hill A. C., Toth S. J. and Bear F. E.* (1953). Cobalt status of N.J. soils etc. Soil Sci., 76, 273.
- Hirai K.* (1948). The boron content of soils. J. Fac. Agric. Kyushu Univ., 9, 83.
- Holmes R. S., Hearn W. E. and Byers H. G.* (1938). The chemical composition of soils and colloids of Norfolk. Techn. Bull. US Dep. Agric., No 594, 33.
- Huff L. G.* (1951). A sensitive field test for detecting heavy metals in soils or sediment. Econ. Geol., 46, 824.
- Yamagata N.* (1950). Geochemical studies on the pure alkalies. I. On the pure alkalies content in soils. J. Chem. Soc. Japan., 71, 567.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ТОМУ	7
ВСТУПИТЕЛЬНАЯ РЕЧЬ АКАДЕМИКА А.П. ВИНОГРАДОВА НА X МЕЖДУНАРОДНОМ КОНГРЕССЕ ПОЧВОВЕДОВ	9
MIGRATION BIOGÈNE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES RARES	11
СОВРЕМЕННЫЕ НАУЧНЫЕ ОСНОВАНИЯ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ МИКРОУДОБРЕНИЙ	15
СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЧВАХ (К вопросу о происхождении так называемой «болезни обработки» злаков)	16
БОР В ПОЧВАХ СОЮЗА (К геохимии рассеянных в почвах химических элементов)	23
ФТОР В ПОЧВАХ СССР	38
МОЛИБДЕН В ПОЧВАХ СССР	41
МЫШЬЯК В ПОЧВАХ СОЮЗА ССР (К геохимии рассеянных в почвах химических элементов)	44
ЩЕЛОЧИ Li, Na, K, Rb (и Cs) В ПОЧВАХ СССР (К геохимии рассеянных в почвах химических элементов)	50
ХРОМ И ВАНАДИЙ В ПОЧВАХ СОЮЗА	58
ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ	63
1. ВВЕДЕНИЕ	63
2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ	64
3. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	66
4. ПОЧВООБРАЗУЮЩИЕ ПОРОДЫ И ПОЧВЫ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ РАВНИНЫ	75
5. БОР В ПОЧВАХ	84
6. ФТОР, БРОМ И ИОД В ПОЧВАХ	99
7. МЫШЬЯК И СЕЛЕН (ТЕЛЛУР) В ПОЧВАХ	128
МЫШЬЯК	128
СЕЛЕН	135
ТЕЛЛУР	142
8. ЛИТИЙ, РУБИДИЙ И ЦЕЗИЙ В ПОЧВАХ	142

9. СТРОНЦИИ И БАРИИ В ПОЧВАХ	151
10. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИТРИЙ	158
11. ТИТАН И ЦИРКОНИЙ (ГАФНИЙ) В ПОЧВАХ	162
ТИТАН	162
ЦИРКОНИЙ (ГАФНИЙ)	176
12. ВАНАДИЙ, ХРОМ, МАРГАНЕЦ, КОБАЛТ И НИКЕЛЬ В ПОЧВАХ	178
ВАНАДИЙ И ХРОМ	178
МАРГАНЕЦ.....	186
НИКЕЛЬ И КОБАЛТ	201
13. МЕДЬ, ЦИНК И КАДМИЙ В ПОЧВАХ.....	214
МЕДЬ	214
ЦИНК И КАДМИЙ.....	233
14. СВИНЕЦ И ОЛОВО В ПОЧВАХ	239
СВИНЕЦ.....	239
ОЛОВО	242
15. МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ	242
МОЛИБДЕН	242
ВОЛЬФРАМ.....	248
16. РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОЧВАХ	249
РАДИОАКТИВНЫЕ ЭМАНАЦИИ	251
РАДИЙ	252
УРАН.....	254
ТОРИЙ	258
ИОНИЙ	259
17. ПРОЧИЕ РАССЕЯННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОЧВАХ	
Бериллий, скандий, галлий, индий, таллий, германий, ниобий, тантал, сурьма, висмут, ртуть, рений, золото, серебро и платина	260
БЕРИЛЛИЙ	260
СКАНДИЙ	261
ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ И ГЕРМАНИЙ	261
ГАЛЛИЙ	261
ИНДИЙ И ТАЛЛИЙ	261
ГЕРМАНИЙ	262
НИОБИЙ И ТАНТАЛ.....	262
СУРЬМА И ВИСМУТ	262
РТУТЬ	262

РЕНИЙ	263
ЗОЛОТО, СЕРЕБРО И ПЛАТИНА	263
18. НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ.....	263
19. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	271
20. ЛИТЕРАТУРА	276

Научное издание

ВИНОГРАДОВ
Александр Павлович

СОБРАНИЕ ТРУДОВ
в восемнадцати томах

Том четвертый

**ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ
И РАССЕЯННЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПОЧВАХ**

Утверждено к печати
Ученым советом
Института геохимии
и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Российской академии наук

Издатель
Российская академия наук

Зав. редакцией Р. С. Головина

Подписано в печать
Формат 70×100/16. Гарнитура Times New Roman. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 24,2. Уч. изд. л. 15,8
Тираж 300 экз. Заказ №