

ТЕОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ

УДК 550.422

Н.С. Касимов¹, Д.В. Власов²КЛАРКИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК ЭТАЛОНЫ СРАВНЕНИЯ
В ЭКОГЕОХИМИИ³

В экогеохимии для оценки экологической опасности загрязнения компонентов ландшафтов для сравнения используют три основных эталона — гигиенические нормативы, фоновые геохимические уровни и кларки химических элементов. Кларки верхней части континентальной земной коры, предложенные разными авторами, существенно отличаются для отдельных элементов. Количественной мерой различий служит геохимический диапазон содержания химического элемента, рассчитываемый как отношение между максимальным и минимальным значением кларка этого элемента. По его величине элементы разделены на четыре группы — с большим (>5,0 Cd, Hg, B, Bi, Br, C, Cl, N, Pd, S, Te), средним (2,5—5,0 As, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, Au, Be, I, Sn, Tl), малым (1,5—2,5 Zn, Co, Ba, Mn, Sr, V, W, Ag, Ca, Cs, Fe, H, La, Mg) и очень малым (<1,5 F, Pb, Al, Ge, K, Na, P, Ti) диапазоном. Наибольшие различия кларков характерны для поллютантов 1—3 класса опасности и других часто изучаемых в эколого-геохимических исследованиях элементов. В качестве кларков Cl, Br, C, N, S, Tl и Sn целесообразно использовать оценки К.Х. Ведеполя; Cd, Pd, Mo и Au — Р.Л. Рудник, С. Гао; Te, Bi и Cu — Ж. Ху, С. Гао; B, Hg, Ni, Cr, As, Sb, I и Be — Н.А. Григорьева.

Ключевые слова: кларки, верхняя часть континентальной земной коры, экогеохимия, глобальные оценки, техногенез, диапазон кларков.

Введение. А.Е. Ферсман в 1923 г. предложил называть среднее содержание химического элемента в земной коре или какой-либо ее части *кларком* в честь американского химика Ф. Кларка, посвятившего более 40 лет решению этой проблемы.

Кларки химических элементов в континентальной земной коре широко используются в качестве эталона для сравнения геохимических систем, для оценки степени концентрации вовлекаемых в процесс техногенеза химических элементов, выявления региональной геохимической специализации фоновых ландшафтов и техногенной геохимической трансформации химического состава природных сред. Так, сравнение значений концентрации многих тяжелых металлов и металлоидов в почвах сельскохозяйственных угодий Европы с их кларками по [Rudnick, Gao, 2003; Hu, Gao, 2008] показало, что относительно земной коры в агропочвах Европы накапливаются C, Se, S, Cd, околоскларковые значения характерны для Pb, As, P, Cs, Ti, Cr, Zn, Mn, La, Te, Bi, Ag, Mo, существенно ниже кларков — V, Fe, Au, Ba, Co, Hg, Ni, Cu, Sn, Sr, Sb, U, Be, Tl, W, B, Ge [Chemistry..., 2014].

Как известно, континентальную кору обычно подразделяют на три части: верхнюю (осадочный и гранитно-метаморфический слои), среднюю и нижнюю, для каждой из них рассчитывается средний

химический состав, т.е. выделяются кларки верхней, средней и нижней части коры, а также кларки континентальной коры в целом [Treatise..., 2003]. При этом только верхняя часть коры служит резервуаром природных ресурсов, используемых человечеством, и главным источником большинства химических элементов, вовлеченных в техногенез [Valero et al., 2010].

Почвы и наземные ландшафты формируются на поверхности земной коры, что определяет целесообразность использования при эколого-геохимических исследованиях в качестве эталонов кларков ее верхней части, для расчета которых используются средневзвешенные величины химического состава магматических горных пород [Clarke, 1889; Shaw et al., 1976; Gao et al., 1998; Ярошевский, 2006; Григорьев, 2009], или средний состав мелкозернистых обломочных осадочных пород, ледниковых отложений или ледниковых лёссов в соответствии с концепцией геохимического баланса осадкообразования, согласно которой средний состав вторичных осадочных пород тождествен среднему составу первичных магматических пород [Goldschmidt, 1933; Виноградов, 1962; Taylor, McLennan, 1985; Wedepohl, 1995].

А.Е. Ферсман считал, что кларки представляют собой “новую константу мира”. Однако более чем

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, декан, зав. кафедрой геохимии ландшафтов и географии почв, академик РАН; *e-mail:* secretary@geogr.msu.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, аспирант, мл. науч. с.; *e-mail:* vlasgeo@yandex.ru

³ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-27-00083).

полувековые исследования показали, что оценки кларков у разных авторов сильно отличаются для многих элементов. Так, по данным [Виноградов, 1962], кларки Mn, Cr, Ni и Cu в 2–5 раз больше, а S, I, Cl, N, Bi и C в 2–16 раз меньше, чем по данным [Wedepohl, 1995]. В свою очередь кларки, по данным работы [Григорьев, 2009], для S в 23, V и Cd в 7, Cl в 4, Au в 3, B, Ca, Ag, Sn, Sb, Bi в 1,5–2 раза больше, а для I в 3 раза меньше, чем данные из [Rudnick, Gao, 2003]. Основная причина различий между оценками — применение авторами разных моделей соотношения главных типов горных пород в континентальной земной коре (в основном магматических — ультраосновных, основных, средних, кислых). Например, А.П. Виноградов [1962] принял соотношение гранитов и базальтов 2:1, а С.Р. Тэйлор, С.М. Макленнан — 1:1 [Ярошевский, 2006]. Различия современных оценок также определяются соотношением главных групп горных пород и их химическим составом: в осадочном слое — песков, песчаников, глин, эвапоритов и др.; в гранитоидном слое — гранитов, гранодиоритов, базитов, сиенитов и др. [Григорьев, 2009]. Таким образом, развитие представлений о распространенности типов и групп горных пород, совершенствование аналитических методов ведут к уточнению кларков химических элементов, т.е. кларк — это, скорее, набор условных констант, применяемых на определенном этапе развития науки, что необходимо учитывать при их использовании в качестве фоновых эталонов, в том числе в экогеохимии и геохимии ландшафтов.

Материалы и методы исследования. В качестве информационной базы использованы данные о кларках химических элементов в верхней части земной коры, опубликованные в работах [Виноградов, 1962; Беус и др., 1976; Shaw et al., 1976; Taylor, McLennan, 1985; Wedepohl, 1995; Gao et al., 1998; Rudnick, Gao, 2003; Hu, Gao, 2008; Григорьев, 2009] (табл. 1). Из-за ограниченного перечня химических элементов не учитывались кларки земной коры и ее верхней части по данным работ [Turekian, 1970; Ronov, Yaroshevsky, 1972; Shaw et al., 1986; Ронов и др., 1990; Ярошевский, 2006; Гринвуд, Эрншо, 2008]. Анализировались в основном элементы 1, 2 и 3-го класса опасности для окружающей среды.

Результаты исследований и их обсуждение.
Эталон сравнения в экогеохимии. В экогеохимии для оценки экологической опасности загрязнения компонентов ландшафтов используют три основных эталона сравнения: гигиенические нормативы (предельно допустимые концентрации — ПДК, ориентировочно допустимые концентрации — ОДК), фоновые геохимические уровни и кларки химических элементов. Каждый из этих эталонов имеет свои достоинства и недостатки.

ПДК и ОДК разработаны для узкого набора элементов и лишь для некоторых компонентов ландшафтов (почвы, воды, атмосферный воздух).

При сравнении гигиенических нормативов и кларков видно, что ПДК и ОДК некоторых элементов имеют околосларковые значения или даже ниже кларка. Так, ОДК Cd в песчаных почвах составляет 0,5 мг/кг, а его кларк в верхней части земной коры — 0,64 мг/кг, по [Григорьев, 2009], т.е. различия не существенны. Незначительно ниже кларка ОДК Zn и Cu в песчаных почвах, а ОДК As и Ni в песчаных и кислых суглинистых почвах в 1,5–2 раза меньше, чем их кларки [Gao et al., 1998; Rudnick, Gao, 2003; Hu, Gao, 2008; Григорьев, 2009], что снижает применимость и без того узкого перечня разработанных и утвержденных экологических нормативов.

Шире распространены оценки загрязнения с использованием фоновых уровней поллютантов, учитывающих региональные геохимические особенности территорий. Однако в ряде случаев оценка геохимического фона затруднена или невозможна. Например, поверхностные отложения транспортных дорог, часто называемые дорожной пылью, представляют собой специфический техногенный объект, фонового аналога которого не существует. Это актуально и для других техногенных объектов (угольные отвалы, хвостохранилища, осадки сточных вод и т.д.), для которых использование фоновых величин элементов в природных почвах, водах или донных отложениях достаточно условно. При эколого-геохимических оценках территорий со сложным геологическим строением и контрастным химическим составом пород (например, крупных речных бассейнов) необходим расчет геохимического фона для каждого типа пород, что не всегда возможно и целесообразно. При эколого-геохимических оценках городских почв их загрязнение часто оценивается относительно фоновых аналогов, в то время как рыхлые субстраты в городах не всегда можно определить в качестве почв с традиционных почвенно-генетических позиций [Герасимова и др., 2003], поэтому сравнение их с фоновыми зональными почвами также весьма условно.

При невозможности применения гигиенических нормативов или геохимического фона в качестве эталона часто используются кларки химических элементов. Однако они также имеют ряд недостатков, главный из которых — большие различия в оценке разных исследователей (рис. 1). Использование разных величин кларков для одних и тех же элементов создает проблему сравнения полученных выводов о геохимической специализации компонентов ландшафтов, а также контрастности и распространенности геохимических аномалий. Все это вызывает необходимость детально исследовать оценки среднего химического состава верхней части континентальной земной коры.

В СССР и России для научных и практических целей часто применялись кларки верхней части

Таблица 1

Кларки химических элементов в верхней части континентальной земной коры, мг/кг

№	Элемент	А.П. Виноградов [1962]	А.А. Беус и др. [1976]	D.M. Shaw et al. [1976]	S.R. Taylor, S.M. McLennan [1985]	K.H. Wedepohl [1995]	S. Gao et al. [1998]	R.L. Rudnick, S. Gao [2003]	Z. Hu, S. Gao [2008]	Н.А. Григорьев [2009]
1	H	—	1000	—	—	—	—	—	—	1670
4	Be	3,8	2,5	1,3	3	3,1	1,95	2,1	1,9	2,3
5	B	12	10	9,2	15	17	28	17	47	34
6	C	230	300	—	—	3240	—	—	—	8100
7	N	19	26	—	—	83	—	83	—	106
9	F	660	720	500	—	611	561	557	—	510
11	Na	25 000	22 000	25 700	28 900	25 670	21 220	24 260	—	20 700
12	Mg	18700	12 000	13 500	13 300	13 510	15 800	14 950	—	17 700
13	Al	80500	80 000	77 400	80 400	77 440	74 990	81 500	—	76 100
15	P	930	800	655	—	665	698	655	—	690
16	S	470	400	600	—	953	309	62	—	1400
17	Cl	170	170	100	—	640	142	370	—	1500
19	K	25 000	27 000	25 700	28 000	28 650	22 250	23 240	—	22 300
20	Ca	29 600	25 000	29 500	30 000	29 450	24 600	25 660	—	38 900
22	Ti	4500	3300	3120	3000	3117	4010	3840	—	3900
23	V	90	76	53	60	53	98	97	106	121
24	Cr	83	34	35	35	35	80	92	73	92
25	Mn	1000	700	527	600	527	774	774	—	770
26	Fe	46 500	36 000	30 900	35 000	30 890	41 430	39 180	—	40 600
27	Co	18	7,3	12	10	11,6	17	17,3	15	17
28	Ni	58	26	19	20	18,6	38	47	34	50
29	Cu	47	22	14	25	14,3	32	28	27	39
30	Zn	83	51	52	71	52	70	67	75	75
32	Ge	1,4	1,3	—	1,6	1,4	1,34	1,4	1,3	1,3
33	As	1,7	1,9	—	1,5	2	4,4	4,8	5,7	5,6
35	Br	2,1	2,2	—	—	1,6	—	1,6	—	11
38	Sr	340	230	316	350	316	266	320	—	270
42	Mo	1,1	1,3	—	1,5	1,4	0,78	1,1	0,6	1,56
46	Pd	—	0,0001	—	0,0005	—	0,00146	0,00052	—	—
47	Ag	0,07	0,048	—	0,05	0,055	0,055	0,053	—	0,11
48	Cd	0,13	0,16	0,075	0,098	0,102	0,079	0,09	0,06	0,64
50	Sn	2,5	2,7	—	5,5	2,5	1,73	2,1	2,2	3,5
51	Sb	0,5	0,2	—	0,2	0,31	0,3	0,4	0,75	0,81
52	Te	0,001	0,001	—	—	—	—	—	0,027	—
53	I	0,4	0,5	—	—	1,4	—	1,4	—	0,49
55	Cs	3,7	3,8	—	3,7	5,8	3,55	4,9	4,9	5,5

Окончание табл. 1

№	Элемент	А.П. Виноградов [1962]	А.А. Беус и др. [1976]	D.M. Shaw et al. [1976]	S.R. Taylor, S.M. McLennan [1985]	K.H. Wedepohl [1995]	S. Gao et al. [1998]	R.L. Rudnick, S. Gao [2003]	Z. Hu, S. Gao [2008]	Н.А. Григорьев [2009]
56	Ba	650	680	1070	550	668	678	628	—	510
57	La	29	46	32,3	30	32,3	34,8	31	—	32
74	W	1,3	1,9	—	2	1,4	0,91	1,9	1,4	2,03
79	Au	0,0043	0,0012	0,00181	0,0018	—	0,00124	0,0015	—	0,00436
80	Hg	0,083	0,033	0,096	—	0,056	0,0123	0,05	—	0,065
81	Tl	1	1,8	0,524	0,75	0,75	1,55	0,9	0,55	—
82	Pb	16	16	17	20	17	18	17	—	17
83	Bi	0,009	0,01	0,035	0,127	0,123	0,23	0,16	0,23	0,29

Примечание. *N* — порядковый номер элемента в периодической таблице химических элементов Д.И. Менделеева. Полужирным выделены значения кларков, которые целесообразно использовать в качестве эталонов при эколого-геохимических исследованиях.

земной коры А.П. Виноградова [1962], за рубежом более популярны оценки К.Х. Ведеполя [Wedepohl, 1995], С.Р. Тэйлора и С.М. Макленнана [Taylor, McLennan, 1985] и др. И хотя считается, что корректировка предложенных А.П. Виноградовым кларков химических элементов не способна существенно повлиять на основополагающие выводы геохимии (проблема распределения минеральных природных ресурсов, в основном редких элементов; установление геохимического фона биосферы и выявление ее геохимической неоднородности и др.) [Ярошевский, 2006], использованию заниженных или завышенных значений кларков в экогеохимии не уделялось должного внимания [Касимов, Власов, 2012; Kasimov, Vlasov, 2014].

Так, при расчете кларков концентрации или рассеяния химических элементов с использованием низких (относительно данных других исследователей) кларков могут быть выявлены ложные геохимические аномалии элементов или сильно завышена их площадь. При высоких же значениях кларков элементов в верхней части земной коры относительно данных других авторов контрастность и площадь аномалий, наоборот, могут быть сильно занижены. В то же время химический состав земной коры пространственно неоднороден в связи с ее геодинамической и возрастной гетерогенностью, что создает проблему количественной оценки различий [Ярошевский, 2006].

В качестве примера приведем расчеты кларков концентраций (КК) и рассеяния (КР)⁴ химических элементов в городских придорожных почвах южной части Восточного административного округа Москвы (ВАО). В почвах газонов ведущий фактор почвообразования антропогенный. Они также подвержены сильному техногенному воздействию

транспорта. И хотя часто при разбивке придорожных газонов применяются торфо-компостные смеси, природные составляющие которых изымаются из фоновых ландшафтов, сравнение придорожных почв с зональными дерново-подзолистыми почвами не совсем корректно. Поэтому в качестве эталона мы использовали кларки верхней части континентальной земной коры (рис. 2).

В придорожных почвах ВАО при применении кларков по [Виноградов, 1962; Беус и др., 1976] выявляются очень контрастные аномалии Вi, в то время как при расчете КК по другим оценкам Вi накапливается слабо. Сd по [Григорьев, 2009] имеет околоскларковые концентрации, а по [Виноградов, 1962; Беус и др., 1976; Taylor, McLennan, 1985; Wedepohl, 1995; Gao et al., 1998; Rudnick, Gao, 2003, Hu, Gao, 2008] характеризуется сильным накоплением (КК = 7,5÷20). По данным работ [Gao et al., 1998; Rudnick, Gao, 2003; Hu, Gao, 2008; Григорьев, 2009], As образует неконтрастные аномалии, в то время как по другим оценкам он накапливается интенсивнее. По кларкам отдельных авторов Мо, Сr, Ni, Со и V слабо накапливаются, а по другим рассеиваются. Большие разбросы значений КК и КР установлены для Sn, Sb, W.

Карты распределения КК Сd в поверхностном горизонте почв южной части ВАО показывают значительные различия в распространенности и контрастности геохимических аномалий этого металла (рис. 3). По данным работы [Григорьев, 2009], наименьшую площадь занимают аномалии Сd при использовании кларка, а по данным [Hu, Gao, 2008], наиболее контрастные с максимальным распространением их центров. При значении кларка Сd по данным работы [Виноградов, 1962] получается промежуточная оценка степени загрязнения территории

⁴ Кларки концентрации КК = С/К и рассеяния КР = К/С, где С — содержание элемента в почвах, мг/кг; К — кларк элемента в верхней части континентальной земной коры, мг/кг.

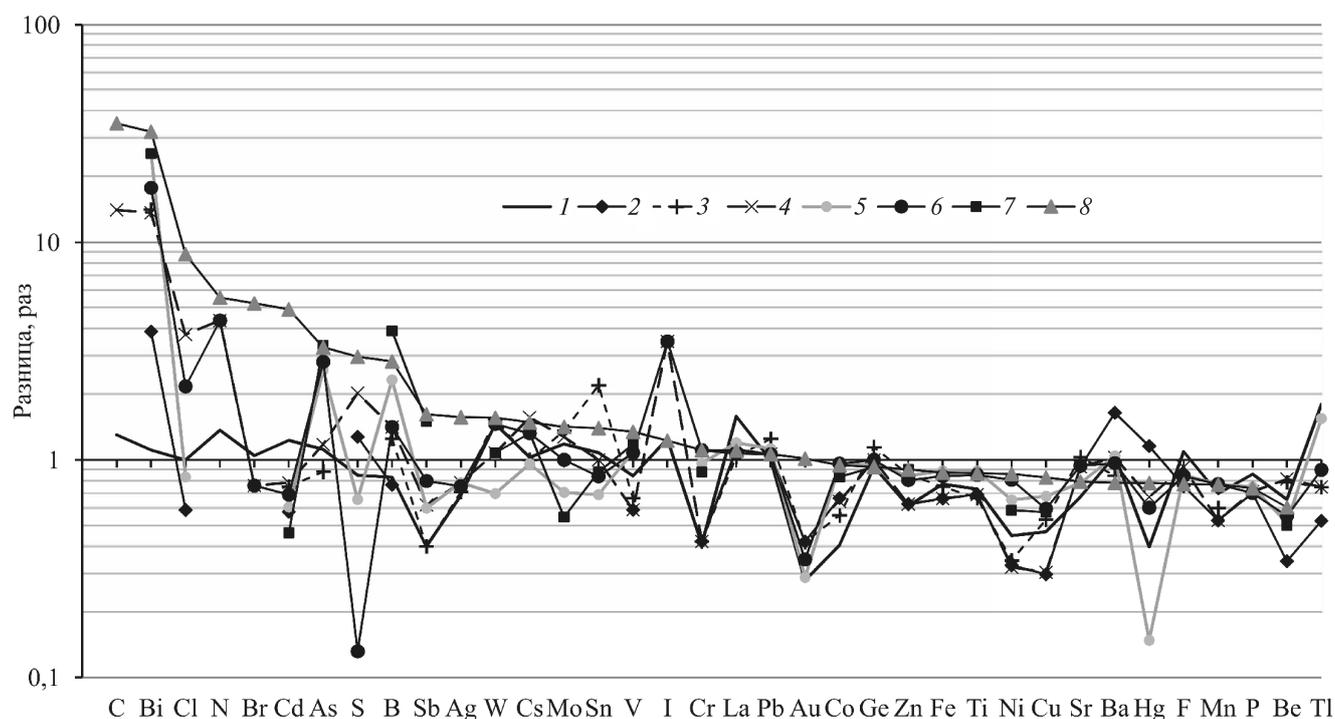


Рис. 1. Кларки химических элементов в верхней части континентальной земной коры. За 1 приняты кларки А.П. Виноградова [1962]. Цифрами обозначены кларки по: 1 — [Беус и др., 1976], 2 — [Shaw et al., 1976], 3 — [Taylor, McLennan, 1985], 4 — [Wedepohl, 1995], 5 — [Gao et al., 1998], 6 — [Rudnick, Gao, 2003], 7 — [Hu, Gao, 2008], 8 — [Григорьев, 2009]

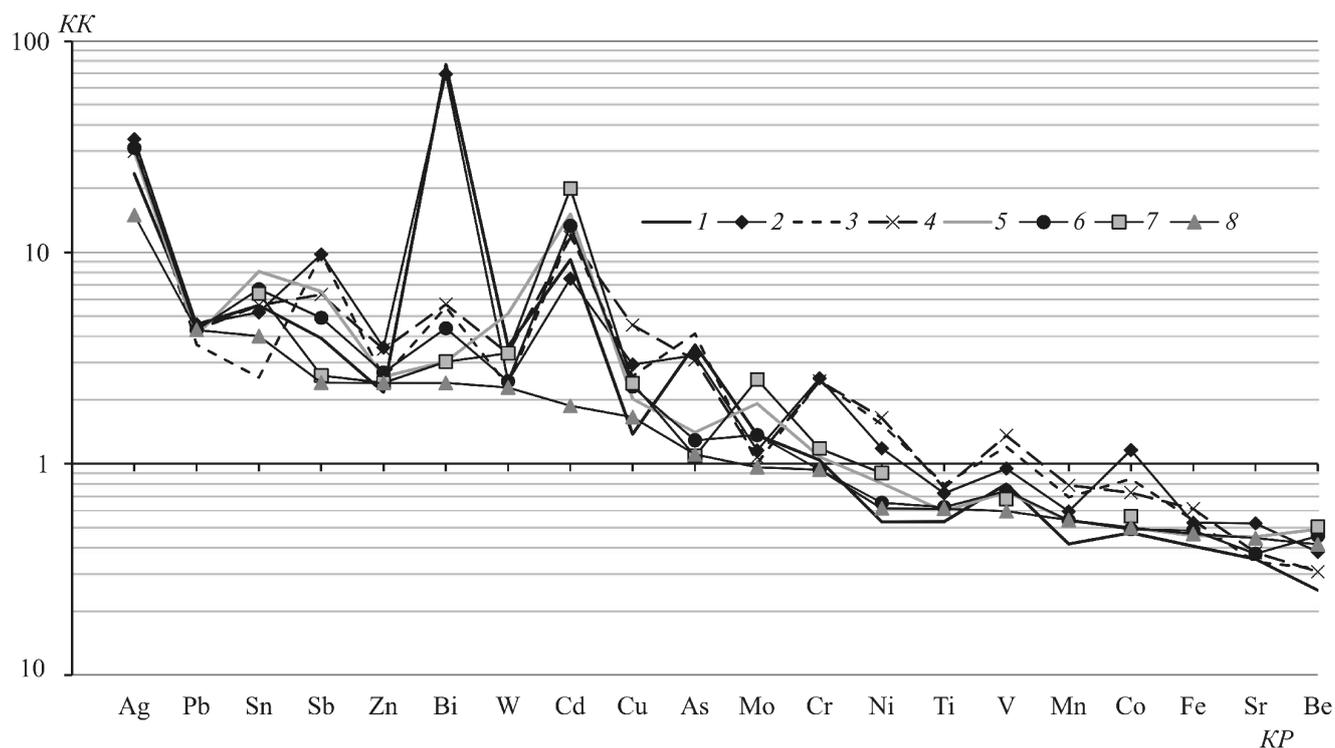


Рис. 2. Кларки концентрации (КК) и рассеяния (КР) элементов в придорожных почвах Восточного округа г. Москвы. Цифры — показатели, рассчитанные относительно оценок по: 1 — [Виноградов, 1962], 2 — [Беус и др., 1976], 3 — [Taylor, McLennan, 1985], 4 — [Wedepohl, 1995], 5 — [Gao et al., 1998], 6 — [Rudnick, Gao, 2003], 7 — [Hu, Gao, 2008], 8 — [Григорьев, 2009]

(рис. 3, б). Этот пример иллюстрирует неоднозначность оценок экологического состояния среды при использовании кларков различных авторов. Такие сильные различия аномальности характерны и для многих других элементов.

Оценка различий кларков элементов. Неоднородность геохимических систем оценивают с помощью показателя *абсолютного разброса* — отношения максимального фонового содержания элемента в одной составной части геохимической

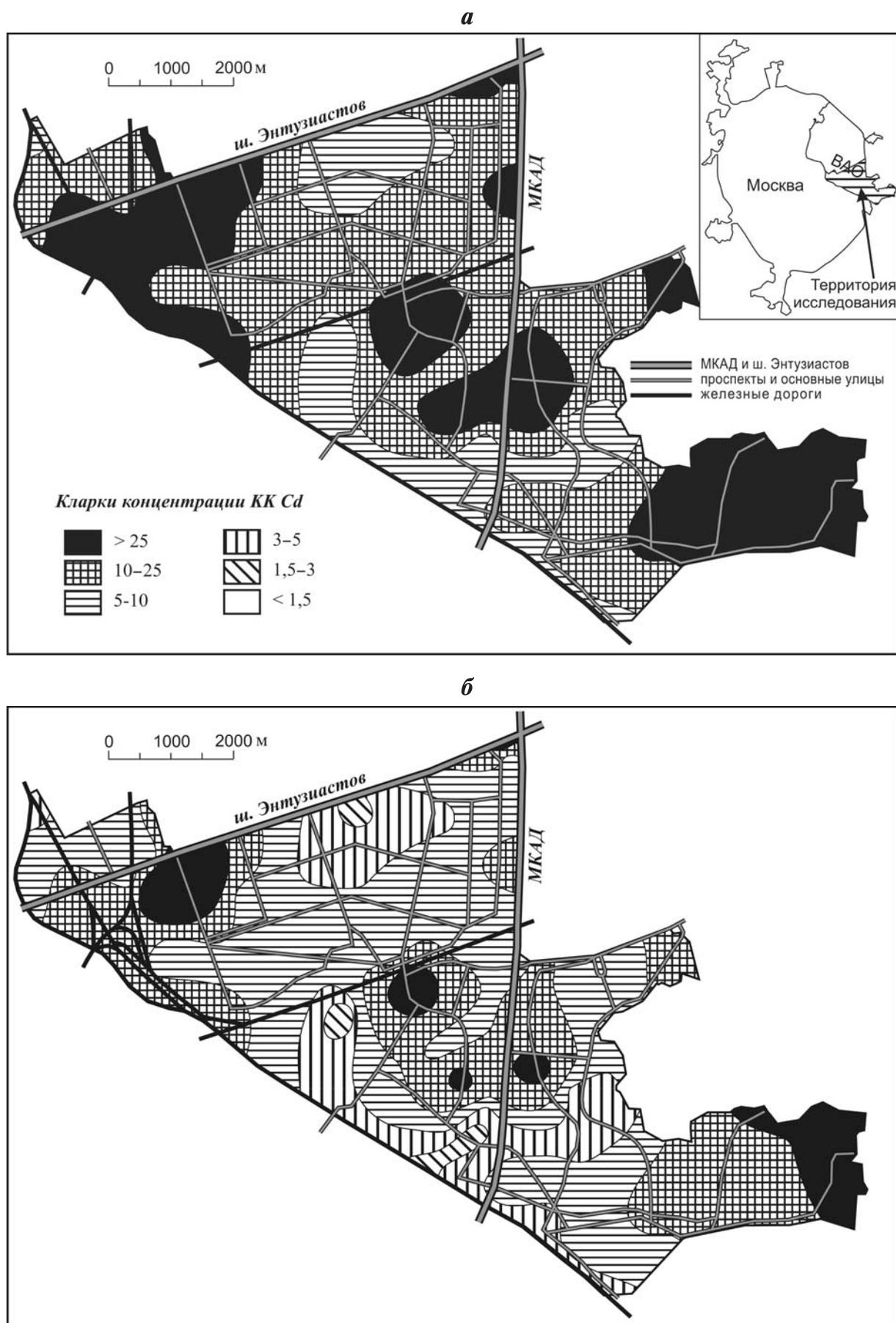
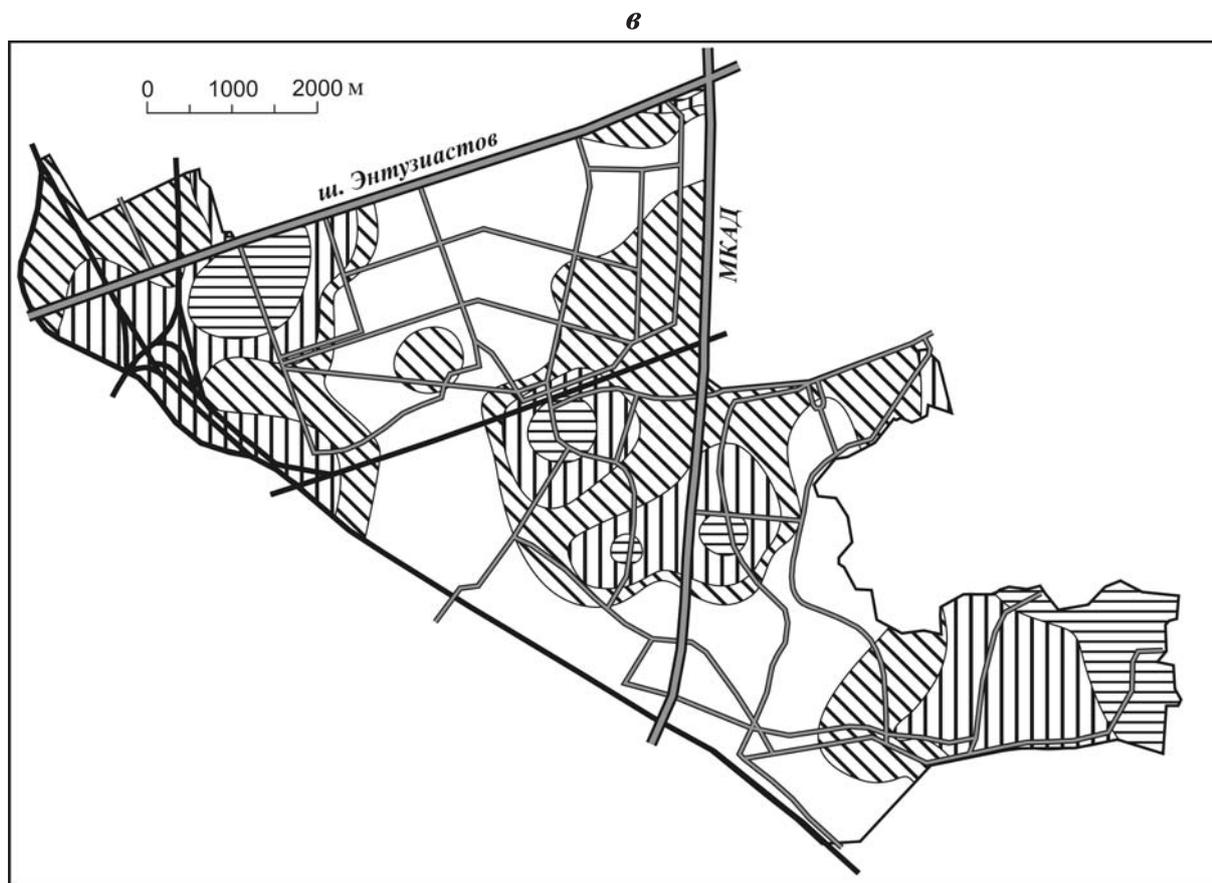


Рис. 3. Кларки концентрации Cd в поверхностном горизонте почв. От кларков зависит оценка степени загрязнения территории ВАО кадмием: *а* — сильное загрязнение, по [Ну, Гао, 2008]; *б* — среднее загрязнение, по [Виноградов, 1962]; *в* — слабое загрязнение, по [Григорьев, 2009]



системы к минимальному фоновому содержанию этого же элемента в другой составной части этой же системы; для земной коры такими частями являются разные типы горных пород [Алексеевко, Алексеевко, 2013]. При анализе различий между кларками в верхней части земной коры предлагается использовать показатель *геохимического диапазона кларков элементов* (ГД), равный отношению максимального и минимального значения содержания *i*-го элемента: $ГД = C_{i_{max}}/C_{i_{min}}$.

По величине ГД химические элементы разделены на четыре группы (табл. 2; рис. 4), которые по степени экологической опасности и экогеохимической изученности затем подразделены на под-

группы: 1-го, 2-го, 3-го класса и 4 — без класса опасности в почвах.

Элементы с очень малым ГД ($\leq 1,5$) — кларки верхней части земной коры у разных исследователей практически не отличаются для F, Pb, Al, K, Na, P, Ti, Ge. Для этих элементов незначительная разница в кларках позволяет в качестве эталонов сравнения использовать любые оценки.

Элементы с малым ГД (1,5—2,5). В эту группу входят те элементы, кларки которых в верхней части земной коры незначительно отличаются у разных исследователей, и делятся на четыре подгруппы (здесь и далее индекс — величина ГД, подгруппы приведены через точку с запятой): $Zn_{1,6}; Co_{2,5}; V_{2,3}W_{2,2}Ba_{2,1}Mn_{1,9}Sr_{1,5}; Ag_{2,3}H_{1,7}Cs,La,Ca,Mg_{1,6}Fe_{1,5}$.

Таблица 2

Группирование элементов

Группы элементов (величина ГД)	Подгруппы элементов			
	Класс опасности в почвах*			прочие элементы
	1	2	3	
>5,0	Cd, Hg	B	—	Bi, Br, C, Cl, N, Pd, S, Te
2,5—5,0	As	Cr, Cu, Mo, Ni, Sb	—	Au, Be, I, Sn, Tl
1,5—2,5	Zn	Co	Ba, Mn, Sr, V, W	Ag, Ca, Cs, Fe, H, La, Mg
$\leq 1,5$	F, Pb	—	—	Al, Ge, K, Na, P, Ti

* Классы опасности элементов в почвах населенных мест по [СанПиН..., 2007].

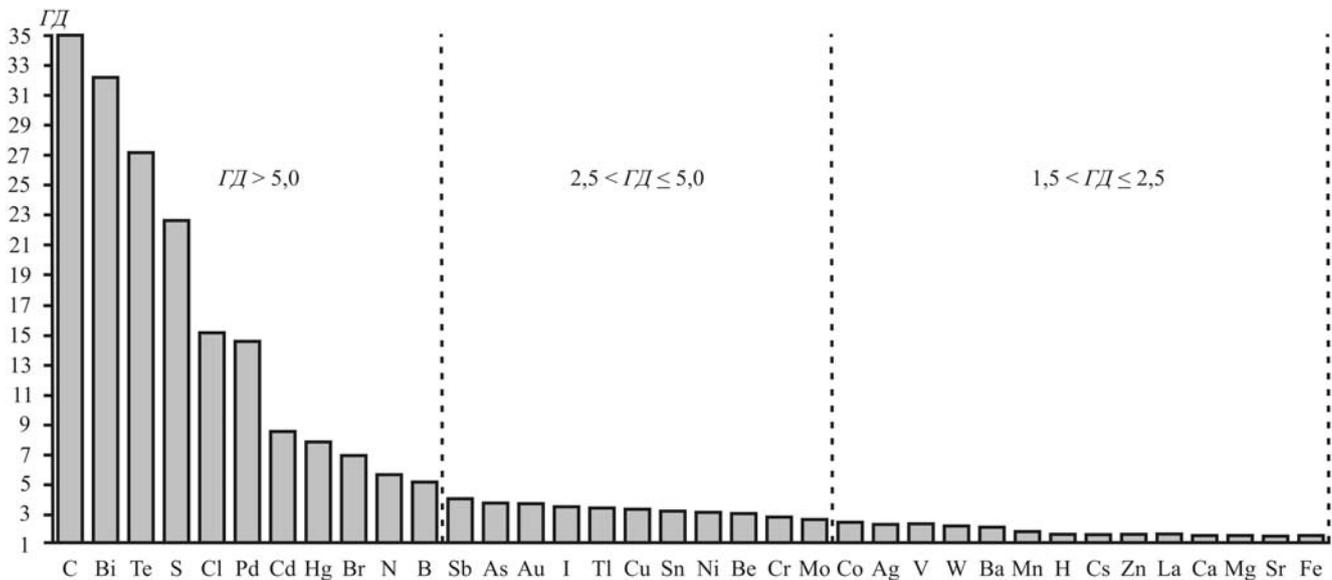


Рис. 4. Геохимический диапазон (ГД) кларков химических элементов в верхней части континентальной земной коры, по [Виноградов, 1962; Беус и др., 1976; Shaw et al., 1976; Taylor, McLennan, 1985; Wedepohl, 1995; Gao et al., 1998; Rudnick, Gao, 2003; Ну, Gao, 2008; Григорьев, 2009]. Показаны элементы с ГД > 1,5

Из этой группы элементов наиболее экологически опасен Zn, хотя явно выделить экстремальные оценки его кларков трудно из-за их небольшой разницы у разных авторов. Однако в целом кларк Zn, по данным [Виноградов, 1962; Gao et al., 1998; Rudnick, Gao, 2003; Григорьев, 2009], выше, чем по данным [Беус и др., 1976; Shaw et al., 1976; Wedepohl, 1995]. Для Co оценка по [Беус и др., 1976] меньше в 1,6–2,5 раза, чем другие оценки. Среди элементов подгруппы 3-й и 4-й в первую очередь выделяется Mg, кларки которого, по данным [Беус и др., 1976], отличаются от оценок других авторов в 1,1–1,6 раза в большую или меньшую сторону. Аналогичная ситуация характерна для Mn и Fe, кларки которых максимальны у А.П. Виноградова [1962]. Минимальный кларк для W рассчитан в работе [Gao et al., 1998], максимальный для Ba — в работе [Shaw et al., 1976], максимальный для Ag и Ca — в работе Н.А. Григорьева [2009].

Элементы со средним ГД (2,5–5,0) с заметной разницей величин кларков в верхней части земной коры, по данным разных исследователей, также делятся на три подгруппы — $As_{3,8}$; $Sb_{4,0}Cu_{3,4}Ni_{3,1}Cr_{2,7}$; $Au_{3,6}I_{3,5}Tl_{3,4}Sn_{3,2}Be_{2,9}$.

Наиболее опасен для окружающей среды As с высоким диапазоном кларка (3,8). С течением времени каждая последующая оценка кларка As была выше предыдущей, за исключением минимальной по данным [Taylor, McLennan, 1985], что необходимо учитывать при анализе региональных геохимических особенностей фоновых территорий, так как использование ранних (относительно низких) кларков приводит к переоценке вклада As в геохимическую специализацию района и искусственно увеличивает контрастность и опасность выявляемых аномалий этого элемента.

Так, в фоновых почвах монгольской части бассейна р. Селенга среднее содержание As составляет 8,6, в донных отложениях — 8,5, в речной взвеси — 40, в пылевой составляющей снежного покрова — 24 мг/кг [Кошелева и др., 2012; Chalov et al., 2013]. При использовании кларков (мг/кг) А.П. Виноградова (1,7), А.А. Беуса с соавторами (1,9), С.Р. Тэйлора и С.М. Макленнана (1,5) и К.Х. Ведеполья (2) выявлено очень сильное концентрирование As во всех компонентах ландшафтов, а при расчете относительно данных С. Гао с соавторами (4,4), Р.Л. Рудник и С. Гао (4,8), Ж. Ху и С. Гао (5,7) и Н.А. Григорьева (5,6) сильное накопление характерно только для речной взвеси и пылевой составляющей снега.

Среди элементов 2-го класса опасности кларк Sb Н.А. Григорьева в 1,6–4,0 раза выше, чем у других исследователей. Кларк Cu, по Д.М. Шоу с соавторами [1976] и К.Х. Ведеполью [1995], в 1,6–3,4 раза меньше, чем по другим оценкам. Мо имеет очень низкий кларк, по данным [Gao et al., 1998; Ну, Gao, 2008], ГД металла составляет 2,6. Отдельно выделяются Cr и Ni, объединяемые общей особенностью: их кларки, по А.П. Виноградову и наиболее поздним работам [Gao et al., 1998; Rudnick, Gao, 2003; Ну, Gao, 2008; Григорьев, 2009], в несколько раз превышают оценки по данным работ [Беус и др., 1976; Shaw et al., 1976; Taylor, McLennan, 1985; Wedepohl, 1995]. В 3-й подгруппе кларк Au, по Н.А. Григорьеву в 2,4–3,6 раза больше, чем у других исследователей. Явно занижены кларки Sn в оценках С. Гао с соавторами [1998] и Be — по Д.М. Шоу с соавторами [1976], которые соответственно в 1,2–3,2 и 1,5–2,9 раза меньше, чем по другим оценкам.

Элементы с большим ГД (>5,0). В эту группу входят элементы с самой значительной разницей кларков верхней части земной коры у разных ис-

следователей. В ней выделяются три подгруппы — $Cd_{8,5}Hg_{7,8}$; $B_{5,1}$; $C_{35}Bi_{32}Te_{27}S_{23}Cl, Pd_{15}Br_{6,9}N_{5,6}$.

Cd и Hg — наиболее опасные загрязнители окружающей среды. При анализе их кларков видно, что оценка Hg , по С. Гао с соавторами [1998], и Cd , по Н.А. Григорьеву [2009], сильно отличается от остальных. При игнорировании этих экстремальных значений ГД снижается до 1,5—2. Бор — элемент 2-го класса опасности, его кларк, по [Hu, Gao, 2008], значительно отличается от такового у других авторов.

Для элементов 3-й подгруппы оценка одного или нескольких исследователей сильно отличается от всех остальных оценок, в результате чего для этих элементов сильно возрастает величина ГД. Так, по [Беус и др., 1976], кларк Pd в 5—15 раз меньше, чем его оценки других авторов. Кларки S и Cl , по [Григорьев, 2009], заметно выше, чем у других исследователей (в 1,5—23 раза для S и в 2,3—11 раз для Cl). Для S наибольшая разница в оценках отмечена в двух наиболее поздних работах [Rudnick, Gao, 2003; Григорьев, 2009]. Для Bi , C и N кларки у А.П. Виноградова и А.А. Беуса с соавторами значительно меньше, чем у других исследователей, — в 3,5—32, 11—35 и 3,2—5,6 раза соответственно. Эти сравнения можно продолжить.

Таким образом, кларки химических элементов в верхней части континентальной земной коры, по А.П. Виноградову [1962], А.А. Беусу с соавторами [1976], Д.М. Шоу с соавторами [Shaw et al., 1976], С.Р. Тэйлору и С.М. Макленнану [Taylor, McLennan, 1985], значительно отличаются от современных оценок. Особо отметим очень широкое применение кларков А.П. Виноградова в эколого-геохимических исследованиях российских ученых. При использовании кларков верхней части континентальной коры необходимо учитывать разные оценки для одних и тех же химических элементов, что особенно актуально для элементов с большой разницей в оценке кларков и наиболее опасных поллютантов (Cd , Hg , B , As , Cr , Cu , Mo , Ni , Sb , Bi , Br , C , Cl , Pd , S , Te , Zn , Co , Ba , Mn , Sr , V , W).

При эколого-геохимических исследованиях ландшафтов в качестве эталонов сравнения целе-

сообразно использовать любую оценку кларка элемента с очень малым геохимическим диапазоном: для F , Pb , Al , K , Na , P , Ti , Ge - [Виноградов, 1962; Беус и др., 1976; Shaw et al., 1976; Taylor, McLennan, 1985; Wedepohl, 1995; Gao et al., 1998; Rudnick, Gao, 2003; Hu, Gao, 2008; Григорьев, 2009]; для Zn , Co , V , W , Mn , Sr , H , Cs , La и Fe — любую из современных оценок [Rudnick, Gao, 2003; Hu, Gao, 2008; Григорьев, 2009], а для Ba , Ag , Ca и Mg — кларки по [Rudnick, Gao, 2003] (из-за сильного отличия оценок Н.А. Григорьева). Для элементов со средним и высоким геохимическим диапазоном стоит уделять повышенное внимание к выбору эталонов сравнения (табл. 1). Так, в качестве кларков для Cl , Br , C , N , S , Tl и Sn целесообразно применять оценки из работы [Wedepohl, 1995], Cd , Pd , Mo и Au — [Rudnick, Gao, 2003], Te , Bi и Cu — [Hu, Gao, 2008], B , Hg , Ni , Cr , As , Sb , I и Be — [Григорьев, 2009]. Близость к среднему между разными оценками кларков и современность этих оценок — ключевые условия выбора рекомендуемых эталонов сравнения в экогеохимии.

Выводы:

— в экологической геохимии и геохимии ландшафтов в качестве эталонов сравнения широко используются кларки химических элементов, оценка которых сильно различается у разных авторов, т.е. кларки представляют собой набор условных констант, применяемых на определенном этапе развития науки;

— количественной мерой различий оценок предлагается считать геохимический диапазон химических элементов (ГД) — отношение между максимальным и минимальным значением кларка одного и того же элемента. По величине ГД химические элементы делятся на четыре группы: с большим (>5,0), средним (2,5—5,0), малым (1,5—2,5) и очень малым (<1,5) диапазоном. Каждая группа в зависимости от экологической опасности и геохимической изученности элементов разделена на несколько подгрупп;

— в качестве кларков отдельных элементов целесообразно применять оценки К.Х. Ведеполя, Р.Л. Рудника, С. Гао, Ж. Ху или Н.А. Григорьева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

Алексенко В.А., Алексенко А.В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов. Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2013. 380 с.

Alekseenko V.A., Alekseenko A.V. Himicheskie jelementy v geohimicheskikh sistemah. Klarki pochv selitebnykh landshaftov [Chemical elements in geochemical systems. The abundances in urban soils], Izdatel'stvo JuFU, Rostov-on-Don, 2013, 380 p. (in Russian).

Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1976. 248 с.

Beus A.A., Grabovskaja L.I., Tihonova N.V. Geohimija okruzhajushhej sredy [Environmental Geochemistry], Nedra, Moscow, 1976, 248 p. (in Russian).

Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555—571.

Vinogradov A.P. Srednee sodержanie himicheskikh jelementov v glavnykh tipah izverzhennykh porod zemnoj kory [The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the Earth's crust], Geokhimiya, 1962, no 7, pp. 555—571 (in Russian).

Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Прокофьева Т.В. Антропогенные почвы (генезис, география, рекультивация) / Под ред. Г.В. Добровольского. М.: Ойкумена, 2003. 266 с.

Gerasimova M.I., Stroganova M.N., Mozharova N.V., Prokof'eva T.V. Antropogennye pochvy (genezis, geografija, rekul'tivacija) [Anthropogenic soils (genesis, geography, remediation)], ed. by G.V. Dobvol'skij, Ojkumena, Moscow, 2003, 266 p. (in Russian).

Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.

Grigoriev N.A. Raspredelenie himicheskikh jelementov v verhnej chasti kontinental'noj kory [Chemical element distribution in the upper continental crust], UrO RAN, Ekaterinburg, 2009, 382 p. (in Russian).

Гринвуд Н.Н., Эрншо А. Химия элементов. Т. 1, 2. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. 607+670 с.

Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. 1600 p.

Касимов Н.С., Власов Д.В. Технофильность химических элементов в начале XXI века // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2012. № 1. С. 15—22.

Kasimov N.S., Vlasov D.V. Tehnofil'nost' himicheskikh jelementov v nachale XXI veka [Technophilia of chemical elements in the beginning of the 21st century], Vestnik Moskovskogo Universiteta, seria Geografiya, 2012, no 1, pp. 15—22 (in Russian).

Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Сорокина О.И., Гунин П.Д. Геохимия техногенных ландшафтов г. Улан-Батор // Геохимия ландшафтов и география почв / Под ред. Н.С. Касимова, М.И. Герасимовой. М.: АПР, 2012. С. 207—235.

Kosheleva N.E., Kasimov N.S., Sorokina O.I., Gunin P.D. Geohimija tehnogennyh landshaftov g. Ulan-Bator [Geochemistry of technogenic landscapes of Ulaanbaatar City], In: Geohimija landshaftov i geografija pochv, ed. by N.S. Kasimov, M.I. Gerasimova, APR, Moscow, 2012, pp. 207—235 (in Russian).

Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 180 с.

Ronov A.B., Yaroshevsky A.A., Migdisov A.A. Himicheskoe stroenie zemnoj kory i geohimicheskij balans glavnyh jelementov [Chemical composition of the Earth's crust and the geochemical balance of the main elements], Nauka, Moscow, 1990, 180 p. (in Russian).

СанПиН 2.1.7.1287-03. 2.1.7. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы, с изменениями от 25.04.2007. URL: <http://files.stroyinf.ru/Data1/11/11782/> (дата обращения: 10.11.2014).

SanPiN 2.1.7.1287-03. 2.1.7. Pochva, ochistka naselennyh mest, bytovye i promyshlennyye othody, sanitarnaja ohrana pochvy. Sanitarno-jepidemiologicheskie trebovaniya k kachestvu pochvy. Sanitarno-jepidemiologicheskie pravila i normativy, s izmenenijami ot 25.04.2007 [Soil, purification of settlements, domestic and industrial wastes, sanitary protection of soil. Sanitary requirements to the soil quality. Sanitary rules and standards, amended on 25.04.2007], URL: <http://files.stroyinf.ru/Data1/11/11782/> (Accessed: 10.11.2014).

Ярошевский А.А. Распространенность химических элементов в земной коре // Геохимия. 2006. № 1. С. 54—62.

Yaroshevsky A.A. Abundances of chemical elements in the Earth's crust // Geochemistry Intern. 2006. Vol. 44, N 1. P. 48—55.

Chalov S., Lychagin M., Kasimov N. et al. Water resources assessment of the Selenga-Baikal river system // Geo-Öko (J. of Geoecology). 2013. Vol. 34, N 70. P. 77—102.

Chemistry of Europe's agricultural soils. Part A: Methodology and interpretation of the GEMAS data set / Ed. by C. Reimann, M. Birke, A. Demetriades, P. Filzmozer, P. O'Connor. Hannover: Schweizerbart Sci. Publ., 2014. 528 p.

Clarke F.W. The relative abundance of the chemical elements // Phil. Soc. Washington. 1889. Bull. XI. P. 131—142.

Gao S., Luo T.-C., Zhang B.-R. et al. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. Vol. 62, Iss. 11. P. 1959—1975.

Goldschmidt V.M. Grundlagen der quantitativen Geochemie // Fortschr. Mineral. Kinst. Petrogr. 1933. N 17. P. 112.

Hu Z., Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update // Chem. Geol. 2008. Vol. 253, Iss. 3—4. P. 205—221.

Kasimov N.S., Vlasov D.V. Global and regional geochemical indexes of production of chemical elements // Geography, Environment, Sustainability. 2014. Vol. 7, N 1. P. 52—65.

Ronov A.B., Yaroshevsky A.A. Earth's Crust Geochemistry // Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences / Ed. by R.W. Fairbridge. N.Y., 1972. P. 243—254.

Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise on Geochemistry. Vol. 3. The Crust. Elsevier Sci., 2003. P. 1—64.

Shaw D.M., Cramer J.J., Higgins M.D., Truscott M.G. Composition of the Canadian Precambrian shield and the continental crust of the Earth // The Nature of the Lower Continental Crust / Ed. by J.B. Dawson, D.A. Carswell, J. Hall, K.H. Wedepohl. L.: Geol. Soc. of London, 1986. P. 257—282.

Shaw D.M., Dostal J., Keays R.R. Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada // Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. Vol. 40, Iss. 1. P. 73—83.

Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: Its composition and evolution. Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1985. 330 p.

Treatise on geochemistry. Vol. 3. The Crust / Ed. by R.L. Rudnick. Elsevier Sci., 2003. 659 p.

Turekian K.K. Encyclopedia of science and technology. Vol. 4. N.Y.: McGraw-Hill, 1970. 627 p.

Valero Al., Valero An., Vieillard P. The thermodynamic properties of the upper continental crust: Exergy, Gibbs free Energy and Enthalpy // ECOS, 2010. URL: http://www.exergoecology.com/Members/aliciavd/Properties_earth1.pdf (Accessed: 11.07.2014).

Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. Vol. 59, N 7. P. 1217—1232.

N.S. Kasimov, D.V. Vlasov

**CLARKES OF CHEMICAL ELEMENTS AS COMPARISON STANDARDS
IN ECOGEOCHEMISTRY**

The environmental pollution assessment is usually based on the use of the following three main comparison standards: threshold values or other hygienic limits, geochemical background levels of pollutants and clarkes of chemical elements. Clarkes of chemical elements in the upper continental crust differ significantly from author to author. Therefore a geochemical range of the clarkes of chemical elements calculated as a ratio of the maximum and minimum clarkes values of the same element is a quantitative measure of the difference. Basing on the geochemical range of clarkes chemical elements were organized into four groups: with high (>5) for Cd, Hg, B, Bi, C, Cl, N, Pd, S, Te; medium (2,5–5,0) for As, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, Au, Be, I, Sn, Tl; low (1,5–2,5) for Zn, Co, Ba, Mn, Sr, V, W, Ag, Ca, Cs, Fe, H, La, Mg; and very low geochemical range ($<1,5$), for F, Pb, Al, Ge, K, Na, P, Ti. The highest geochemical range is typical for the most dangerous pollutants and for other chemical elements commonly studied during the ecological and geochemical investigations. It could be recommended to apply K.H. Wedepohl's estimates as clarkes for Cl, Br, C, N, S, Tl and Sn; R.I. Rudnick and R. Gao's estimates for Cd, Pd, Mo and Au. Estimates of Z. Hu and S. Gao could be used for Te, Bi and Cu while those of N.A. Grigoriev are recommended as clarkes for B, Hg, Ni, Cr, As, Sb, I and Be.

Key words: clarkes, upper continental crust, ecogeochemistry, global estimates, technogenesis, range of clarkes.