УДК 504.064.2; 504.453; 504.454; 504.4.054

Н.С. Касимов[1], М.Ю. Лычагин[2], С.Р. Чалов[3], Г.Л. Шинкарева[4]

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛАНДШАФТАХ

В работе рассмотрены бассейновые, почвенные и биогеохимические парагенетические ассоциации ландшафтов. Выделены «катионофильные» и «анионофильные» компоненты и подсистемы ландшафтов, специализированные на аккумуляции или обеднении химическими элементами, а также наличии корреляционных связей. Обобщены ландшафтно-геохимические исследования древних кор выветривания, палеогеновых, неогеновых и плейстоценовых континентальных отложений, почвенно-геохимических катен и растений в различных районах Казахстана, Средней Азии, Прикаспия, рек бассейна Байкала.

В аквальных ландшафтах гетеролитного речного бассейна выделяется 3 парагенетических ассоциации. Первая – это в основном катионогенные металлы – Fe, Mn, Pb и некоторые литофильные комплексообразователи (элементы – гидролизаты) – Al, Bi, W, Be, мигрирующие в водах преимущественно во взвешенной форме. Вторая – анионогенные тяжелые металлоиды – Mo, U, Sb, As, а также легкий металлоид B, находящиеся в основном в растворенной форме. К третьей ассоциации относятся халькофильные тяжелые металлы Zn, Cd, Cu, а также Sn, фракционирование которых больше зависит от гидроклиматической изменчивости, погодных условий и сезонных колебаний водного стока и мутности воды, а также ландшафтно-геохимических условий водосборов.

Ключевые слова: геохимия ландшафтов, биогеохимия растений, почвы, речные бассейны, аквальные ландшафты, парагенезис элементов

Введение. Понятие о парагенетических ассоциациях (парагенезисах) элементов ввел в 1909 г. В.И. Вернадский [1980], имея в виду их совместное концентрирование в горных породах, обусловленное единым процессом. Выявление, анализ и использование парагенетических ассоциаций химических элементов лежит в основе многих геохимических концепций общей, рудной, поисковой и экологической геохимии, биогеохимии и геохимии ландшафтов.

Представление о парагенезисах элементов используется во многих известных геохимических классификациях, основанных на ионной концепции В.М. Гольдшмидта, который выделял литофильные, сидерофильные, халькофильные и атмофильные элементы, связывая это со строением атомов. В геохимических построениях А.Е. Ферсмана, А.А. Саукова, К.А. Власова, В.В. Щербины, А.И. Перельмана, С.Р. Крайнова для объяснения группирования элементов в различных геосистемах и процессах выделяются *катионогенные* щелочные и щелочноземельные элементы, мигрирующие в основном в виде простых катионов (Na^+, K^+, Ca^{2+},Mg^{2+} и др.), *анионогенные* элементы и *комплексообразователи*, образующие простые (Cl^-) или комплексные анионы (SO_4^{2-}, PO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, $[NO_2(CO_3)_3]^{4-}$, возможно $Y(CO_3)_3^{4-}$ и др.).

Наряду с щелочными и щелочноземельными элементами, катионогенные (Kt) свойства проявляют многие тяжелые металлы (Pb, Cd, Cu, Zn…), а анионогенные (An), кроме галогенов и B – тяжелые металлоиды (Mo, U, Sb, As). Способность элементов мигрировать в Kt- или An- формах зависит от окислительно-восстановительных, кислотно-основных и сорбционных свойств биокосных экосистем, что влияет на возможность их поглощения организмами, особенно высшими растениями [Перельман, Касимов, 1999; Баргальи, 2005; и др.]. Поскольку в ландшафтах миграция элементов происходит не только в ионной форме, но и в виде недиссоциированных молекул, в суспензиях, органо-минеральных коллоидах, органических соединениях, представления о катионогенных и анионогенных парагенезисах нужно рассматривать со многими ограничениями как общую концепцию, но подкрепленную экспериментальными данными.

Многолетний опыт исследований парагенезисов Kt- и An-элементов в различных природных геосистемах позволил выделить своеобразные «катионофильные» и «анионофильные» компоненты и подсистемы ландшафтов, специализированные на аккумуляцию, обеднение или наличие корреляционных связей внутри этих двух ассоциаций элементов. Названия их достаточно условны из-за неоднород-

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, заведующий кафедрой геохимии ландшафтов и географии почв, профессор, академик РАН; *e-mail*: nskasimov@mail.ru

[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, доцент, канд. геогр. н.; *e-mail*: lychagin2008@gmail.com

[3] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра гидрологии суши,доцент, канд. геогр. н.; *e-mail*: srchalov@geogr.msu.ru

[4] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, науч. с., канд. геогр. н.; *e-mail*: Galina.Shinkareva@rgo.ru

ности элементного состава. К катионофильным можно отнести геосистемы, для которых характерны парагенезисы 18-электронных элементов-комплексообразователей (Zn, Cu, Pb, Cd…), обладающих в определенных геохимических условиях, например, в кислых таежных ландшафтах, катионогенными свойствами, то есть способностью миграции в кислой обстановке. Группирование химических элементов в координатах «генность – кларки» приводится в таблице 1.

Материалы, методы и объекты исследований. Информационной базой анализа геохимических парагенезисов послужило обобщение материалов ландшафтно-геохимических исследований, проведенных в различных районах Казахстана и Средней Азии в 1970–80-х гг. [Касимов, 1988; Перельман, Касимов, 1999], Прикаспия – в 1990-х – начале 2000-х [Касимов с соавт., 2016]. В Казахстане и Средней Азии изучались геохимические особенности древних кор выветривания, палеогеновых, неогеновых и плейстоценовых ископаемых почв и континентальных отложений, почвенно-геохимических катен и растений лесостепных, степных и пустынных ландшафтов, в Прикаспии – эколого-геохимические последствия колебаний уровня моря для прибрежных ландшафтов центрального Дагестана, различных участков азербайджанского и иранского побережья Каспия. Полевые исследования проводились на основе катенарного подхода. При лабораторном анализе проб применялись количественный спектральный и атомно-абсорбционный методы. Обработка полученных данных проводилась с использованием методов математической статистики, в первую очередь корреляционного анализа. Рассчитывались геохимические коэффициенты: кларки концентрации и рассеяния, радиальной и латеральной дифференциации, биологического поглощения и др.

В 2010-х гг. в рамках гидролого-геохимической экспедиции «Селенга-Байкал» и Байкальской экспедиции Русского географического общества [Chalov et al., 2015; Касимов с соавт., 2017; Lychagin et al., 2017; Эколого-географический атлас …, 2019] были получены обширные данные (n*10 000 элементоопределений) о содержании растворенных и взвешенных форм нахождения элементов в водных потоках и речных наносах р. Селенги и ее притоков, которые подтвердили и расширили предложенную ранее концепцию.

Полевые работы на водных объектах проводились в разных гидрологических условиях на более чем 100 створах в пределах Монголии и России. Содержание широкого круга химических элементов в растворенной форме и твердофазном состоянии в составе взвешенных наносов определялось масс-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского.

Полученные данные сравнивались со среднемировыми показателями: средним содержанием в речных водах [Gaillardet, Viers, Dupre, 2003] и взвешенных наносах [Савенко, 2006], кларками верхней части континентальной земной коры [Rudnick, Gao, 2003]. Гидрогеохимические парагенезисы элементов выделялись на основе группировки элементов по соотношению растворенных и взвешенных форм нахождения.

Результаты и обсуждение. ***Геохимические парагенезисы кор выветривания, континентальных отложений и палеопочв Казахстана.*** В верхнемеловое – среднеолигоценовое время на денудационных равнинах и возвышенностях Северного, Центрального и Восточного Казахстана, на Южном Урале в условиях влажного и переменно-влажного субтропического климата формировались мощные каолинитовые коры выветривания, а на сопряженных с ними аккумулятивных равнинах – континентальные почвенно-осадочные каолинит-гематитовые формации [Ерофеев, Цеховский, 1982]. Кислое и кислое глеевое выщелачивание Kt-элементов из автоморфных кор выветривания и почв, их низкие содержания в пролювиальных и пойменно-террасовых отложениях привели к формированию генетически обусловленного Kt-парагенезиса элементов, подвижных в кислой и кислой глеевой ландшафтных обстановках – Mn, Zn, Sr, Pb, Ba и др. и условно Kt-An парагенезиса относительно накапливающихся элементов, включая элементы-гидролизаты – Si, Al, Ti, Zr, Cr, Y [Касимов, 1988].

Таблица 1

Геохимическая систематика элементов по особенностям водной миграции и распространенности

Группы элементов** / Кларковые ряды*, %	Катионогенные	Элементы-комплексообразователи		Переходные	Анионогенные	
		8-электронные	18-электронные		8-электронные	18-электронные
I. 47,0–1,9	Ca, Na, K	Al, Mg	–	Fe	Si	–
II. 0,45–0,01	Sr, Ba, Rb	Ti, Zr	–	Mn	C, P, S, F, Cl	–
III. 0,01–0,001	Li	Cr^{3+}, V, Ga, Y, La, Sc, Nb, Ta	Zn, Cu, Pb, Sn	Ni, Co	Cr^{6+}, B, N	–
IV. <0,001	Cs	U, Be	Cd, Ag, Hg, Au, Bi	–	Se, W, Br, J	As, Ge, Mo, Sb

* По А.П.Виноградову (1962).

** Крайнов, Рыженко, Швец (2004).

Катионофильная специализация процессов кислотного и кислотно-глеевого выщелачивания влажно-субтропических кор выветривания и почв осложняется, как правило, наличием сорбционных геохимических барьеров, на которых в кислой среде в положительно заряженных гидроксидах железа и алюминия, многочисленных железо-марганцевых конкрециях формируется анионогенный парагенезис с накоплением PO_4^{2-}, AsO_4^{2-}, MoO_4^{2-}. Отрицательно заряженными коллоидами гумуса, глинистых минералов и марганца сорбируются в основном K^+, Rb^+, Cs^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, образуя в них катионофильный парагенезис.

После аридизации климата в миоцене в степных и саванновых ландшафтах с озерными и почвенно-пролювиальными отложениями в щелочной, местами сильнощелочной, содовой обстановке стали более активно мигрировать и накапливаться (1,5–2,5 кларков концентрации – КК) в осадках и палеопочвах An-элементы и комплексообразователи – Mo, Cr, V, Y, Sc, Zn, Cu, Ag, на фоне относительно низких (0,3–0,4 КК) содержаний Kt-элементов – Sr, Mn, Ba (рис. 1). Такая тенденция характерна для многих неогеновых континентальных аридных красноцветов Казахстана и Средней Азии. Основной парагенезис накапливающихся элементов – Y, V, Mo, Cu, а также Cr, Ti, Ag, Sc указывает на важную роль щелочных и сильнощелочных (содовых) ландшафтно-геохимических условий в мобилизации этой ассоциации элементов и их осаждении в зонах аккумуляции [Перельман, 1989; Перельман, Касимов, 1999].

Особенно хорошо An-парагенезис выражен в миоценовых луговых и лугово-солончаковых палеопочвах озерно-аккумулятивных равнин, в которых гумусовые горизонты обогащены элементами содовой миграции – Be, Ag, Y, Cu, Sc, Mo, поступающими из автономных позиций [Касимов, 1988]. Состав ассоциации элементов, накапливающихся в луговых миоценовых почвах, близок к наблюдаемому в современных солодях Северного Казахстана, что свидетельствует о сходстве условий миграции в миоценовых и современных семиаридных ландшафтах и накоплении элементов на кислых, глеевых и сорбционных почвенно-геохимических барьерах в подчиненных позициях (рис. 1).

Биогеохимические парагенезисы в растениях. Элементный состав наземных растений зависит от многих факторов: ландшафтно-геохимических условий, определяющих радиально-латеральные и зонально-провинциальные проявления биологического круговорота, физиологических, систематических и морфологических особенностей растений, свойств химических элементов, в первую очередь, способности образовывать подвижные соединения, доступные для поглощения растениями.

Средний химический состав растений суши, несмотря на значительную дифференциацию данных, связанную с перечисленными и другими факторами, достаточно хорошо известен [Перельман, Касимов, 1999; Добровольский, 2003; Bowen, 1973; Kabata-Pendias, 2011; Markert, Franzle, Wunschmann, 2015; и др.]. Путем расчета кларков концентрации относительно верхней части континентальной коры или других стандартных параметров его со многими допущениями можно принять в качестве фонового диапазона концентрации химических элементов для растений суши.

На региональном и локальном уровнях в конкретных ландшафтно-геохимических условиях содержания элементов в семействах, родах и видах растений отличаются от средних мировых значений в десятки и сотни раз, что создает трудности в их

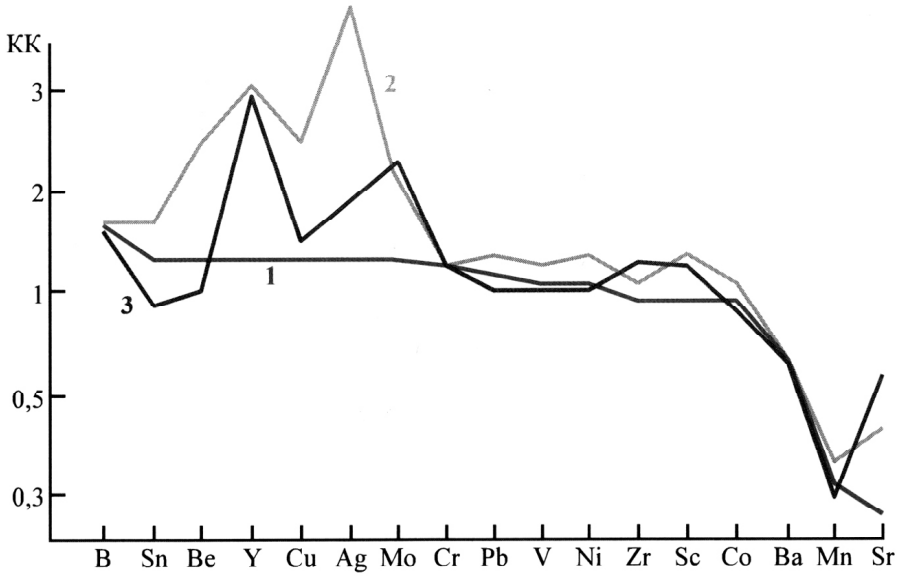

Рис. 1. Анионогенная специализация миоценовых озерно-пролювиальных отложений (1), луговых миоценовых палеопочв (2) и современных солодей (3) Северного Казахстана

Fig. 1. Anionogenic specialization of the Miocene lacustrine-proluvial deposits (1), the Miocene meadow paleosoils (2) and the present-day solod soils (3) of Northern Kazakhstan

интерпретации как факторов при использовании в качестве биогеохимических индикаторов экологического состояния территорий. Поэтому для понимания причин и генезиса концентрации-деконцентрации элементов в растениях становится значимым парагенетический анализ. Он проводится разными способами: с использованием факторного анализа и других статистических методов, хорошие результаты дает применение аддитивных показателей и отношений элементов в биогеохимических системах [Касимов, 1988].

С позиций Kt-An парагенетического анализа важное значение имеют условия происхождения растений. Одним из подходов к изучению этой проблемы является разделение растений на гумидокатные и ариданитные [Айвазян, Касимов, 1979; Касимов, 1988]. Центры происхождения первых находятся преимущественно в гумидных областях, где растения (в суббореальной зоне – березовые, осиновые, еловые и др.) накапливают катионогенные элементы, особенно Mn, имеющие в этих условиях наибольшую подвижность. Вторая группа растений (сложноцветные, маревые, злаки) происходит преимущественно из аридных и субаридных регионов и концентрирует относительно подвижные в таких ландшафтах анионогенные элементы.

Для выявления биогеохимической специализации каждой ассоциации используются аддитивные показатели для кларков концентрации в золе растений относительно литосферы, коэффициентов биологического поглощения и др. По соотношению средних суммарных показателей Kt-An элементов в одних и тех же пробах растений или пар элементов из этих ассоциаций четко выделяют соответственно катионофильные (гумидокатные) и анионофильные (ариданитные) семейства (роды, виды) растений (рис. 2).

Сходные Kt-An парагенезисы элементов установлены в тундровых ландшафтах Большеземельской и Воркутинской тундр, на Ямале [Тентюков, 2016], где древесные породы, кустарники, мхи и лишайники имеют Kt-специализацию, соответствующую региональным преимущественно кислым и кислым глеевым ландшафтно-геохимическим условиям, благоприятным для миграции катионогенных тяжелых металлов. Травянистые растения, как и в степях, отличаются An – специализацией.

Почвенно-геохимические парагенезисы. Kt-An парагенезисы отчетливо выражены в почвенно-геохимических катенах, особенно в ландшафтах с контрастной геохимической обстановкой в автономных и подчиненных позициях (лесостепь, колочная степь и др.), определяющей формирование разнообразных геохимических барьеров на границах между ландшафтами.

Исследования в Северном, Центральном и Восточном Казахстане выявили близкие парагенезисы элементов, мигрирующих в почвенно-геохимических катенах. В лесостепных, степных и сухостепных ландшафтах в автономных черноземах и каштановых почвах мобилизация химических элементов происходит в интервале от слабощелочных до сильнощелочных значений pH, благоприятных, как отмечалось, для поглощения растениями и дальнейшей латеральной миграции преимущественно анионогенных микроэлементов и комплексообразователей (B, Mo, Cr, V, Ti и др.), накапливающихся в почвах подчиненных позиций. Kt-элементы, как правило, в этих условиях слабо перераспределяются в почвенных катенах [Касимов, 1988].

Такая Kt-An дифференциация особенно хорошо выражена в мелкосопочных ландшафтах на кислых породах (гранитах, вторичных кварцитах), где на низком литогеохимическом фоне по сравнению с автономными черноземовидными почвами четко выражено накопление более подвижных в слабощелочной среде Nb, Y, Ti, Mo, B и Ni в геохимически подчиненных почвах при слабой подвижности в катене Kt-элементов – Mn, Cu, Pb (рис. 3). При этом

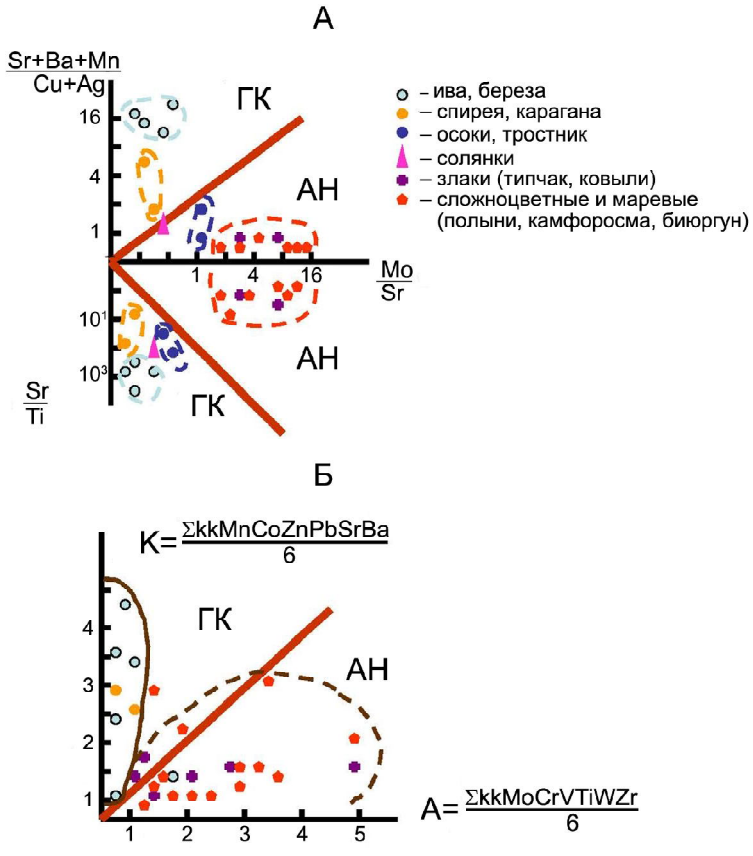

Рис. 2. Гумидокатные (ГК) и ариданитные (АН) виды растений: А – отношение коэффициентов биологического поглощения элементов в Мугоджарах; Б – поля и соотношения К и А в растениях Мугоджар и Центрального Казахстана

Fig. 2. Humid-cationic (ГК) and arid-anionic (АН) plant species: А – ratio of coefficients of biological absorption of elements in the Mugodzhary Mountains; Б – fields and correlations of K and A in the plants of the Mugodzhary Mountains and Central Kazakhstan

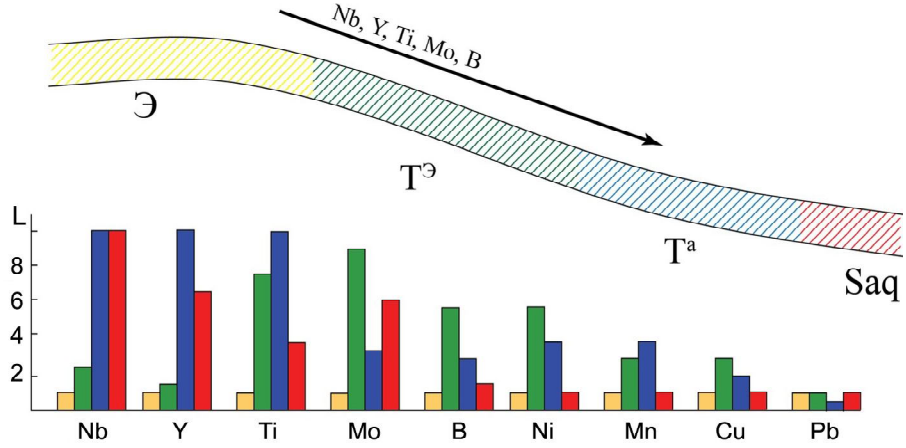

Рис. 3. Коэффициенты латеральной миграции (L) в степной катене Зерендинского массива. Элементарные ландшафты: Э – автономные с малоразвитыми черноземовидными почвами на элювии кварцитов; $T^{Э}$ – трансэлювиальные с малоразвитыми черноземами на элюво-делювии кварцитов; T^{a} – трансаккумулятивные с малоразвитыми черноземами на маломощном делювии; Saq – супераквальные с пойменными дерновыми глеевыми почвами на аллювио-делювии

Fig. 3. Coefficients of lateral migration (L) in a steppe catena of the Zerenda massif. Elementary landscapes: Э – autonomous with poorly developed chernozem-like soils on quartzite eluvium; $T^{Э}$ – trans-eluvial with poorly developed chernozems on quartzite eluvium-deluvium; T^{a} – trans-accumulative with poorly developed chernozems on thin deluvium; Saq – super-aqual with floodplain sod gleysoils on alluvium-deluvium

наибольшее накопление B и Mo, хорошо растворимых An-элементов, отмечается в трансэлювиальной позиции, а комплексообразователей Nb, Y и Ti – в трансаккумулятивной. Сходные зависимости характерны и для более аридных содово-солончаковых ландшафтов Центрального Казахстана с четкой дифференциацией поведения более подвижных элементов Mo и Cu, образующих содовые комплексы, и Zn и Mn, слабоподвижных в щелочной среде [Касимов, 1988].

Бассейновые гидрогеохимические парагенезисы. В речных водах для выделения гидрогеохимических парагенезисов анализировалось соотношение химических элементов в двух основных формах нахождения – растворенной (dissolved) и нерастворенной (particulate), разделяемых в мировой практике с использованием мембранных фильтров с порами диаметром 0,45 мкм. Основными формами нахождения соединений металлов во взвешенной форме в речных водах являются органо-минеральные комплексы, аморфные гидроксиды Fe, Mn и адсорбированные на них и на глинистых частицах металлы [Веницианов, Лепихин, 2002].

Подавляющее большинство исследований распределения металлов между взвешенными и растворенными формами до настоящего времени было выполнено для устьевых систем [Balls, 1989; Chiffoleau et al., 1994; Zwolsman, van Eck, 1999]. Они направлены на выявление преобладающего носителя для расчета баланса поступления веществ из речных бассейнов в приемные реки, озера и моря, а также для оценки подвижности элементов. На фоне «консервативных» оценок о резком преобладании в речных водах взвешенной формы миграции большинства химических элементов, существуют и более «умеренные» точки зрения о большей значимости растворенных форм в водной миграции элементов [Савенко, 2006; Гордеев, 2012], основанные на обобщении обширных данных по рекам мира. На основании гипотезы о средней мутности рек мира 350 мг/л и данных о средних содержаниях растворенных элементов [Gaillardet et al., 2003] в этих работах были впервые получены представления о соотношении взвешенных и растворенных форм. Большинство элементов, за исключением Ba, Ca, Mg, K, Na, Li, Sr, Sc, Ta, U и W, связываются в них исключительно со взвешенной формой транспорта [Viers, Dupré, Gaillardet, 2009]. Помимо очевидной условности принятых средних значений мутности воды, подобные обзоры не учитывают зонально-региональные факторы миграции элементов – литогеохимические, гидроклиматические, в конечном итоге – ландшафтно-геохимические особенности речных бассейнов и колоссальную изменчивость форм их нахождения, определяемую всеми этими факторами. Существенным ограничением упомянутых глобальных обобщений является использование эпизодических (разовых) определений по разным рекам, не учитывающих внутригодовую изменчивость условий формирования стока. Как и мировые кларки речных вод [Gaillardet, Viers, Dupre, 2003], такие данные необходимы, но недостаточны для понимания сложных, еще малоизученных биогидрогеохимических процессов миграции и форм нахождения элементов в бассейнах региональной размерности.

Эколого-гидрогеохимические исследования в бассейне р. Селенги в 2011–2018 гг. [Касимов и др., 2016; Эколого-географический …, 2019] позволили установить ряд новых закономерностей соотношения форм нахождения химических элементов в речных водах, что для крупного речного бассейна, по-видимому, выполнено впервые. Для оценки соотно-

шения растворенных и взвешенных форм элементов в реках бассейна Селенги применялось группирование преобладающего нахождения элемента в системе взвесь – раствор: 1 группа – >75% во взвеси; 2 – 50–75%; 3 – 25–50%; 4 – <25%, т. е. с нахождением преимущественно в растворенной форме.

Несмотря на многолетнюю и сезонную изменчивость стока воды и наносов, можно выделить три контрастные парагенетические ассоциации (табл. 2). Первая – это в основном катионогенные металлы – Fe, Mn, Pb и некоторые литофильные комплексообразователи (элементы – гидролизаты) – Al, Bi, W, Be, мигрирующие в водах преимущественно во взвешенной форме (1-я и 2-я группы). Вторая – анионогенные тяжелые металлоиды – Mo, U, Sb, As, а также легкий металлоид B, находящиеся в основном в растворенной форме (4-я, иногда 3-я группы). Соотношение форм миграции этих элементов определяется главным образом их химическими свойствами и практически не зависит от гидроклиматических условий. Так, в бассейне Селенги Fe, Mn и Al в речных водах всегда находятся преимущественно во взвешенной, а Mo и U – в растворенной форме. К третьей ассоциации относятся халькофильные тяжелые металлы Zn, Cd, Cu, а также Sn, фракционирование которых больше зависит от гидроклиматической изменчивости, погодных условий и сезонных колебаний водного стока и мутности воды, а также ландшафтно-геохимических условий водосборов. При высоких расходах воды, как в паводок 2016 г. (табл. 2), элементы 3 ассоциации переносятся главным образом во взвешенной форме, при низких – в растворенной. Особенно сильно уменьшается доля взвешенных форм в период зимней межени, когда мутность речных вод становится минимальной. Так, в зимнюю межень 2015 г. в водах Селенги не только для элементов 2 и 3 ассоциации, но и для ряда элементов 1 ассоциации (Pb, Bi, Mn, W) ведущей являлась растворенная форма миграции.

В качестве интегральной характеристики условий фракционирования этих ассоциаций можно рассматривать относительную водность водотока, равную отношению расхода воды Q_t, наблюдаемому в момент времени t, к среднегодовому расходу воды в данном створе реки Q_0. Так, во время высокого паводка 2011 г., обусловленного сильными дождями в монгольской части бассейна ($Q_t/Q_0>>1$), доля взвешенных форм Zn, Cd и Cu в р. Орхон доходила до 80–90%, тогда как в реках Чикой и Хилок ($Q_t/Q_0<1$), в российской части, где дождей не было, она не превышала 25%. Наоборот, прохождение паводка в бассейнах рр. Джида и Хараа в июне 2012 г. ($Q_t/Q_0>1$) привело к преобладанию взвешенных форм транспорта Zn, Cd, Cu и ряда элементов из первой ассоциации, на остальной части бассейна эти элементы мигрировали преимущественно в растворенной форме. Такая вариабельность связана с многократным увеличением мутности воды (в р. Орхон на пике паводка до 2000 мг/л) и соответствующим снижением крупности взвешенного материала. Тяжелые металлы в основном приурочены к тонкодисперсным фракциям (менее 20 мкм), при этом более 50% содержится во фракциях крупностью менее 10 мкм [Zhang et al., 2001; Tansel, Rafiuddin, 2016].

Дождевые паводки на притоках Селенги, сопровождающиеся ростом мутности воды, приводят к увеличению доли взвешенных форм элементов в главной реке ниже места их впадения [Касимов и др., 2016]. На волне летнего паводка 2011 г. в р. Орхон отмечались экстремально высокие значения мутности воды, на долю взвешенных форм миграции Fe, Mn, Pb приходилось 95–99%, Cu, Zn, Ni, Co – 80–90%, B, U, As – 30–50%, Mo – <10% от суммарного содержания. В р. Селенге ниже места впадения р. Орхон мутность в этот период тоже возрастала, но не столь значительно, поэтому в районе российско-монгольской границы (п. Наушки) доля взвешенных форм катионогенных элементов и комплексообразователей в водах Селенги снижалась до 60–70%, а для большинства анионогенных элементов она не превышала 20%.

Таким образом, анализ соотношения форм миграции показал для металлов существенное значение, а для многих металлоидов преобладание растворенных форм миграции элементов, что на примере крупного речного бассейна расширяет суще-

Таблица 2

Формы тяжелых металлов и металлоидов в бассейне реки Селенги

Сезон	Доля взвешенных форм химического элемента от суммарного содержания взвешенных и растворенных форм, %			
	75–100	50–75	25–50	<25
Паводок 2011	Bi	Fe Co Mn Pb Cd V W	Ni Cu Sn Zn Cr	As B U Mo Sb
Межень 2012	–	Bi Fe Co Mn V	Pb Cr Cu Ni As Zn	Cd Sn W B U Mo
Паводок 2013	Fe Mn Pb Co Bi	Ni Cu V W	Zn Cr Sn As Cd U	B Mo Sb
Паводок 2014	Fe Mn Pb Co Ni	Bi V W Cr	Sn Cd Cu Zn	As Sb U Mo
Межень 2015	Fe Ni	–	Cu Pb Sn	Bi Mn Cd Zn Co Cr V W Sb As Mo U
Паводок 2016	Fe Mn Pb Co Ni Bi Cr V Sn Cd Zn W	Cu	As	Sb U

ствовавшие ранее представления о потоках химических элементов.

Антропогенное геохимическое воздействие определяется специализацией техногенных источников загрязнения, накладывающейся на выявленные основные черты парагенетического фракционирования. Особенно это заметно в районах добычи полезных ископаемых. Так, на рр. Туул и Хараа на десятки км ниже золотых приисков отмечается значительный рост мутности речных вод, что ведет к увеличению доли взвешенных форм миграции тяжелых металлов и металлоидов.

Заключение. Таким образом, Kt-An анализ парагенезисов микроэлементов, в основном тяжелых металлов и металлоидов, в различных компонентах и подсистемах ландшафтов: древних корах выветривания и континентальных отложениях, растениях, почвенно-геохимических катенах и речных бассейнах в разных регионах и ландшафтно-геохимических условиях показал существование двух, иногда трех достаточно устойчивых парагенетических ассоциаций химических элементов. Первая – это основные катионогенные подвижные металлы – Sr, Zn, Cu, Cd, мигрирующие в кислых и слабокислых почвенно-геохимических обстановках и речных водах, а также слабоподвижные (кроме биофильного Mn) – Al, Fe, Mn, Bi, Be, Pb, хорошо сорбируемые тонкими гранулометрическими фракциями почв и взвешенными частицами речных потоков, не накапливающиеся в растворенной форме.

Вторая ассоциация состоит из анионогенных элементов, в основном тяжелых – U, Mo, As, Sb, и легких – B металлоидов, а также части элементов-комплексообразователей (гидролизатов) Y, Se, Ti, Yb, для миграции которых, как выяснилось в последнее время, в степных и сухостепных ландшафтах существенное значение имеют достаточно растворимые содово-карбонатные и анионные комплексные соединения элементов (MoO_4^{2-}, AsO_4^{2-} и др.), подвижные в щелочной среде, за счет чего они накапливаются степными растениями, а в речных водах определяют преобладание растворенных форм миграции.

Совершенно очевидно, что такой Kt-An анализ выявил самые общие тенденции формирования парагенетических ассоциаций элементов, мигрирующих и накапливающихся в ландшафтах. Все они характерны, главным образом, для природных (фоновых) ландшафтов, не измененных или слабо измененных под влиянием техногенных факторов, которые определяются уже социально-экономическими и технологическими процессами. Знание природных геохимических парагенезисов элементов, несомненно, является теоретической основой для идентификации техногенных парагенезисов в геохимических аномалиях, формирующихся в различных компонентах окружающей среды.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках проекта РНФ 19-77-30004. Обобщение данных по рекам бассейна Байкала выполнено в рамках грантов РФФИ 17-29-05027 и РФФИ 17-05-41174-РГО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Айвазян А.Д., Касимов Н.С. О геохимической специализации растений (на примере Мугоджар) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 1979. № 3. С. 42–47.

Вениционов Е.В., Лепихин А.П. Физико-химические основы моделирования миграции и трансформации тяжелых металлов в природных водах / Под ред. А.М. Черняева. Екатеринбург: РосНИИВХ, 2002. 236 с.

Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. М.: Наука, 1980. 320 с.

Гордеев В.В. Геохимия системы река – море. М.: ИП Матушкина И.И., 2012. 452 с.

Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 342 с.

Ерофеев В.С., Цеховский Ю.Г. Парагенетические ассоциации континентальных отложений. М.: Наука. Кн.1 – 1982, 211 с.; кн.2 – 1983. 205 с.

Касимов Н.С. Геохимия степных и пустынных ландшафтов. М.: Изд-во МГУ, 1988. 253 с.

Касимов Н.С., Власов Д.В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экологической геохимии. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2015. № 2. С. 7–17.

Касимов Н.С., Касатенкова М.С., Ткаченко А.Н., Лычагин М.Ю., Крооненберг С.Б. Геохимия лагунно-маршевых и дельтовых ландшафтов Прикаспия. М.: Лига-Вент, 2016. 244 с.

Касимов Н.С., Лычагин М.Ю., Чалов С.Р., Шинкарева Г.Л., Пашкина М.П., Романченко А.О., Промахова Е.В. Бассейновый анализ потоков вещества в системе Селенга – Байкал // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2016. № 3. С. 67–81.

Перельман А.И. Геохимия. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.

Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрея 2000, 1999. 768 с.

Тентюков М.П. Экогеохимия районов промышленного освоения Большеземельской тундры и Ямала. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора г.-м. наук. Томск, 2016. 41 с.

Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.

Эколого-географический атлас-монография Селенга-Байкал / Под ред. Н.С. Касимова и др. М.: Географический факультет МГУ, 2019. 288 с.

Balls P.W. The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in European coastal waters: A compilation of field data and comparison with laboratory studies // Netherlands Journal of Sea Research. Vol. 23. Issue 1. February 1989. P. 7–14.

Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. New York: Acad.Press, 1979. 333 p.

Chalov S.R., Jarsjo J., Kasimov N.S. et al. Spatio-temporal variation of sediment transport in the Selenga River Basin, Mongolia and Russia // Environ. Earth Sc: (2015) 73:663. http://doi.org/10.1007/s12665-014-3106-z.

Chiffoleau J.-F., Cossa D., Auger D., Truquet I. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime // Mar. Chem. 47(2). 1994. P. 145–158. doi:10.1016/0304-4203(94)90105-8

Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river waters // Treatise on Geochemistry. Vol. 5. Editor: James I. Drever. Executive

Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. Elsevier, 2003. P. 225–272.

Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. 4rd Edition, Boca Raton, FL, USA: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2010. 548 p.

Lychagin M., Chalov S., Kasimov N. et al. Surface water pathways and fluxes of metals under changing environmental conditions and human interventions in the Selenga River system // Environ. Earth Sciences, 2017. 76:1. http://doi.org/10.1007/s12665-016-6304-z.

Market B., Franzle S., Wunschmann S. Chemical evolution and the biological system of the elements. Heidelberg: Springer, 2015. XVII. 282 p.

Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise on geochemistry. Vol. 3. New-York: Elsevier Science, 2003. P. 1–64.

Tansel B., Rafiuddin S. Heavy metal content in relation to particle size and organic content of surficial sediments in Miami River and transport potential // International Journal of Sediment Research. 2016. Vol. 31, Issue 4. P. 324–329.

Viers J., Dupre B., Gaillardet J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database // Sci. Tot. Envir., 2009. Vol. 407. Iss. 2. P. 853–868.

Zhang W., Yu L., Hutchinson S.M., Xu S., Chena Z., Gao X. China's Yangtze Estuary: I. Geomorphic influence on heavy metal accumulation in intertidal sediments // Geomorphology. Vol. 41. Issues 2–3. 15 November 2001. P. 195–205.

Zwolsman John J.G., van Eck Gijsbertus T.M. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands // Marine Chemistry. Vol. 66. Issues 1–2. July 1999. P. 91–111.

Поступила в редакцию 21.05.2019
После доработки 20.06.2019
Принята к публикации 28.06.2019

N.S. Kasimov[1], M.Yu. Lychagin[2], S.R. Chalov[3], G.L. Shinkareva[4]

PARAGENETIC ASSOCIATIONS OF CHEMICAL ELEMENTS IN LANDSCAPES

The paper discusses the basin, soil and biogeochemical paragenetic associations of landscapes. «Cationophilic» and «anionophilic» components and subsystems of landscapes, specializing in accumulation, depletion or the presence of correlations of chemical elements, are identified. The landscape-geochemical studies of ancient weathering crusts, Paleogene, Neogene and Pleistocene continental deposits, soil-geochemical catenas and plants in various regions of Kazakhstan, Central Asia, the Caspian Sea region and the rivers of the Baikal Lake catchment are synthesized.

There are three paragenetic associations of chemical elements in aquatic landscapes of a heterolithic river basin. The first prevalently includes cationic metals – Fe, Mn, Pb and some lithophilic complexing agents (hydrolyzate elements) – Al, Bi, W, Be, migrating in water mainly in suspended forms. The second includes anionic heavy metalloids – Mo, U, Sb, As, as well as light metalloid B, which are presented mainly in dissolved forms. The third association includes chalcophilic heavy metals Zn, Cd, Cu, and also Sn, the fractionation of which is more dependent on hydroclimatic variability, weather conditions and seasonal variations of water flow and turbidity, as well as on the landscape-geochemical conditions of catchments.

Key words: landscape geochemistry, biogeochemistry of plants, soils, river catchments, aquatic landscapes, paragenesis of elements

Acknowledgements. The research was financially supported by the Russian Science Foundation (project № 19-77-30004). Integration of the information on the rivers of the Baikal Lake catchment was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects № 17-29-05027 and 17-05-41174-RGO).

REFERENCES

Ajvazyan A.D., Kasimov N.S. O geohimicheskoj specializacii rastenij (na primere Mugodzhar) [On the geochemical specialization of plants (case study of the Mugodzhary Mountains)] // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 5. Geogr. 1979. № 3. P. 42–47. (In Russian)

Balls P.W. The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in European coastal waters: A compilation of field data and comparison with laboratory studies // Netherlands Journal of Sea Research. Vol. 23. Issue 1. February 1989. P. 7–14.

Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. New York: Acad.Press, 1979. 333 p.

Chalov S.R., Jarsjo J., Kasimov N.S. et al. Spatio-temporal variation of sediment transport in the Selenga River Basin, Mongolia

[1] Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Head of the Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, D.Sc. in Geography, Professor, Academician of the RAS; *e-mail*: nskasimov@mail.ru

[2] Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, Associate Professor, PhD. in Geography; *e-mail*: lychagin2008@gmail.com

[3] Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Land Hydrology, Associate Professor, PhD. in Geography; *e-mail*: srchalov@geogr.msu.ru

[4] Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, Researcher, PhD. in Geography; *e-mail*: galina.shinkareva@gmail.ru

and Russia // Environ. Earth Sc: (2015) 73:663. http://doi.org/10.1007/s12665-014-3106-z.

Chiffoleau J.-F., Coss D., Auger D. and Truquet I. Trace metal distribution, parti-tion and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime // Mar. Chem. 47(2). 1994. P. 145–158. doi:10.1016/0304-4203(94)90105-8

Dobrovol'skij V.V. Osnovy biogeohimii [Fundamentals of biogeochemistry]. M.: Izdatel'skiy tsentr «Akademiya», 2003. 342 p. (In Russian)

Ekologo-geograficheskij atlas-monografija Selenga-Bajkal [Environmental-geographical atlas-monography Selenga River-Baikal Lake] / Pod red. N.S. Kasimov i dr. M.: Geograficheskij fakul'tet MGU, 2019. 288 p. (In Russian)

Erofeev V.S., Cehovskij Ju.G. Parageneticheskie associacii kontinental'nyh otlozhenij [Paragenetic associations of continental deposits]. M.: Nauka. Vol. 1 – 1982, 211 p.; Vol. 2 – 1983, 205 p. (In Russian)

Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river waters // Treatise on Geochem-istry. Volume 5. Editor: James I. Drever. Executive Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. Elsevier, 2003. P. 225–272.

Gordeev V.V. Geohimija sistemy reka – more [Geochemistry of river-sea system]. M.: IP Matushkina I.I., 2012. 452 p. (In Russian)

Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. 4rd Edition, Boca Raton, FL, USA: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2010. 548 p.

Kasimov N.S. Geohimija stepnyh i pustynnyh landshaftov [Geochemistry of steppe and desert landscapes]. M.: Izd-vo MGU, 1988. 253 p. (In Russian)

Kasimov N.S., Kasatenkova M.S., Tkachenko A.N., Lychagin M.Ju., Kroonenberg S.B. Geohimija lagunno-marshevyh i del'tovyh landshaftov Prikaspija [Geochemistry of lagoon-marsh and delta landscapes of the Caspian Sea region]. M.: Liga-Vent, 2016. 244 p. (In Russian)

Kasimov N.S., Lychagin M.Ju., Chalov S.R., Shinkareva G.L., Pashkina M.P., Ro-manchenko A.O., Promahova E.V. Bassejnovyj analiz potokov veshhestva v sisteme Selenga – Bajkal [Catchment based analysis of matter flows in the Selenga-Baikal system] // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 5. Geogr. 2016. № 3. P. 67–81. (In Russian)

Kasimov N.S., Vlasov D.V. Klarki himicheskih jelementov kak jetalony sravnenija v jekologicheskoj geohimii [Clarkes of chemical elements as comparison standards in ecogeochemistry] // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 5. Geogr. 2015. № 2. P. 7–17. (In Russian)

Lychagin M., Chalov S., Kasimov N. et al. Surface water pathways and fluxes of met-als under changing environmental conditions and human interventions in the Selenga River sys-tem // Environ. Earth Sciences, 2017. 76:1. http://doi.org/10.1007/s12665-016-6304-z.

Market B., Franzle S., Wunschmann S. Chemical evolution and the biological system of the elements. Heidelberg: Springer, 2015. XVII. 282 p.

Perel'man A.I. Geohimija [Geochemistry]. Izd. 2-e. M.: Vysshaya Shkola. 1989. 528 p. (In Russian)

Perel'man A.I., Kasimov N.S. Geohimija landshafta [Landscape geochemistry]. M.: Astreja 2000, 1999. 768 p. (In Russian)

Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise on geochemistry. Volume 3. New-York: Elsevier Science, 2003. P. 1–64.

Savenko V.S. Himicheskij sostav vzveshennyh nanosov rek mira [Chemical composition of suspended sediments of world rivers]. M.: GEOS, 2006, 175 p. (In Russian)

Tansel B., Rafiuddin S. Heavy metal content in relation to particle size and organic content of surficial sediments in Miami River and transport potential // International Journal of Sediment Research. 2016. Vol. 31, Issue 4. P. 324–329.

Tentjukov M.P. Jekogeohimija rajonov promyshlennogo osvoenija Bol'shezemel'skoj tundry i Yamala [Ecogeochemistry of industrial development areas of the Bolshezemelskaya tundra and the Yamal Peninsula]. Avt-t diss. na soisk. uch.st. doktora g.-m. nauk. Tomsk. 2016. 41 p. (In Russian)

Venicianov E.V., Lepihin A.P. Fiziko-himicheskie osnovy modelirovanija migracii i transformacii tjazhelyh metallov v prirodnyh vodah [Physical-chemical basics of modeling the migration and transformation of heavy metals in natural waters] / Pod red. A.M. Chernjaev. Ekaterinburg: RosNIIVH, 2002. 236 p. (In Russian)

Vernadskij V.I. Problemy biogeohimii [Biogeochemistry issues]. M.: Nauka, 1980. 320 p. (In Russian)

Viers J., Dupre B., Gaillardet J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database // Sci. Tot. Envir., 2009, Vol. 407. Iss. 2. P. 853–868.

Zhang W., Yu L., Hutchinson S.M., Xu S., Chena Z., Gao X. China's Yangtze Estuary: I. Geomorphic influence on heavy metal accumulation in intertidal sediments // Geomorpholo-gy. Vol. 41. Issues 2–3. 15 November 2001. P. 195–205.

Zwolsman John J.G., van Eck Gijsbertus T.M. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands // Marine Chemistry. Vol. 66. Issues 1–2. July 1999. P. 91–111.

Received 21.05.2019
Revised 20.06.2019
Accepted 28.06.2019