Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Петро Білоніжка

ГЕОХІМІЯ БІОСФЕРИ

Монографія

Львів
ЛНУ імені Івана Франка
2018

УДК 550.46/.47+550.72/.74
Б 61

Рецензенти:
д-р геол. наук **Ігор Наумко**
(Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України);
д-р геол. наук, проф. **Мирон Ковальчук**
(Інститут геологічних наук НАН України)

Рекомендовано до друку Вченою радою
Львівського національного університету імені Івана Франка
Протокол № 54/9 від 26.09.2018 р.

Білоніжка Петро
Б 61 Геохімія біосфери = Geochemistry of the biosphere : монографія / Петро Білоніжка. — Львів : ЛНУ імені Івана Франка. 2018. — 182 с.
ISBN 978-617-10-0477-1.

Описано геохімію біосфери, яка охоплює осадову оболонку земної кори, гідросферу і частину атмосфери. Висвітлено природу взаємозв'язку живих організмів з навколишнім природним середовищем, фізико-хімічні умови існування життя на Землі, хімічний склад, енергетичні особливості й еволюційні зміни організмів. З'ясовано вплив живої речовини на утворення осадових порід, ґрунтів, руд і мінералів, на процеси міграції хімічних елементів та Ą÷ зміну хімічного складу атмосфери, гідросфери і поверхні літосфери.

Для геологів, біологів, географів, екологів, філософів і широкого кола читачів, які цікавляться природознавством.

The geochemistry of rfc biosphere which covers the Carth's sedimentary shell, the hydrosphere and part of the atmosphere is described. The nature of relationship between living organisms and the environment, physical and chemical conditions of the existence of life on Earth, chemical composition, energy features and evolutionary changes of organisms are shown. The influence of living organisms on the formation of sedimentary rocks, soils, ores and minerals, on the processes of migration of chemical elements and on the change in the chemical composition of the atmosphere, hydrosphere and surface of the lithosphere have been presented.

This book is for geologists, biologists, geographers, environmentalists, philosophers and a wide range of readers who are interested in nature study.

УДК 550.46/.47+550.72/.74

© Білоніжка Петро, 2018
© Львівський національний університет імені Івана Франка, 2018

ISBN 978-617-10-0477-1

Зміст

Передмова 7
Вступ 9
Розділ 1. **Загальна характеристика біосфери** 13
1.1. Володимир Вернадський – основоположник учення про біосферу..... 13
1.2. Автотрофні й гетеротрофні організми. 22
1.3. Повсюдність життя на Землі 26
1.4. Межі живого в біосфері. 30
1.5. Біогеохімічні функції та еволюційні зміни організмів... 35
1.6. Біогеохімічна енергія живих організмів.. 38
1.7. Початок і вічність життя 40

Розділ 2. **Геохімія осадової оболонки земної кори** 47
2.1. Хімічний склад земної кори 48
2.2. Хімічний склад організмів суші 51
2.3. Участь мікроорганізмів в утворенні осадових порід і мінералів 54
2.3.1. Вапняки 55
2.3.2. Глауконіт..... 56
2.3.3. Фосфорити 61
2.3.4. Кремені..... 69
2.4. Розклад силікатів мікроорганізмами 84
2.5. Ізотопи і жива речовина 85
2.6. Вплив мікроорганізмів на гіпергенне мінералоутворення. 88
2.7. Бактеріальне вилуговування металів із сульфідних руд... 90
2.8. Нафта та її утворення 90
2.8.1. Йод у підземних водах нафтоносних басейнів як показник органічного походження нафти 98
2.9. Участь мікроорганізмів в утворенні ґрунту... 103
2.10. Вміст хімічних елементів у ґрунті 109
2.11. Біогеохімічніі методи розшуків родовищ корисних копалин 114

Розділ 3. **Геохімія гідросфери** 117
3.1. Вода – основа життя..... 118
3.2. Фізико-хімічні властивості води..... 120
3.3. Геохімія океанічної води. 122
3.3.1.Форми знаходження хімічних елементів в океанічній воді 125
3.4. Області морів і океанів, збагачені життям 133
3.5. Хімічний склад організмів моря 135
3.6. Геохімія континентальних вод. 139

Розділ 4. **Геохімія атмосфери** 143
4.1. Будова і хімічний склад наземної атмосфери 144
4.2. Підземна атмосфера, її хімічний склад, класифікація і походження.....149

Розділ 5. **Колообіг хімічних елементів у біосфері**..... 153

Післямова 159

Список літератури 165

ГЕОХІМІЯ БІОСФЕРИ. *Резюме*.....178

GEOCHEMISTRY OF THE BIOSPHERE. *Summary*..... 180

Contents

Foreword 7
Introduction 9

Part 1. **General characteristics of the biosphere** 13
1.1. Volodymyr Vernadsky – the founder of biosphere doctrine ... 13
1.2. Autotrophic and heterotrophic organisms 22
1.3. The universality of life on Earth 26
1.4. Boundaries of living in the biosphere 30
1.5. Biogeochemical functions and evolutionary changes of organisms 35
1.6. Biogeochemical energy of living organisms 38
1.7. Beginning and eternity of life 40

Part 2. **Geochemistry of the earth's sedimentary shell** 47
2.1. Chemical composition of the crust 48
2.2. Chemical composition of land organisms 51
2.3. Participation of microorganisms in the formation of sedimentary rocks and minerals 54
2.3.1. Limestones 55
2.3.2. Glauconite 55
2.3.3. Phosphates 56
2.3.4. Flints 61
2.4. Selikate decay by microorganisms 69
2.5. Isotopes and living matter 84
2.6. Effect of microorganisms on hypergeneous mineral formation 85
2.7. Bacterial leaching of metals from sulfide ores 88
2.8. Oil and its formation 90
2.8.1. Iodine in underground waters of oil basins as an indicator of organic origin of oil 98
2.9. Role of microorganisms in the formation of soil 103
2.10. The content of chemical elements in the soil 109
2.11. Biogeochemical exploration methods of mineral deposits 114

Part 3. **Geochemistry of the hydrosphere** 117
3.1. Water as a basis of life 118
3.2. Physicochemical properties of water 120
3.3. Oceanic geochemistry of ocean water 122
3.3.1. Forms of chemical elements in ocean water 125
3.4. Areas of seas and oceans enriched by life 133
3.5. Chemical composition of sea organisms 135
3.6. Geochemistry of continental waters 139

Part 4. **Geochemistry of the atmosphere 143**
4.1. Structure and chemical composition of the terrestrial atmosphere 144
4.2. Underground atmosphere, its chemical composition, classification and origin 149

Part 5. **Circulation of chemical elements in the biosphere** 153

Afterword 159

References 165

GEOCHEMISTRY OF THE BIOSPHERE. *Summary* (in Ukrainian) 178
GEOCHEMISTRY OF THE BIOSPHERE. *Summary* (in English) 180

ПЕРЕДМОВА

Упродовж багатьох років моя наукова діяльність тісно пов'язана з вивченням мінералогії і геохімії галогенних відкладів Передкарпатського і Закарпатського прогинів, осадових утворень Карпат і Гірського Криму, теоретичної і генетичної мінералогії, геохімії окремих елементів, історії науки. У ході наукових досліджень і підготовки лекцій з курсів "Геохімія", "Геохімія окремих елементів", "Геохімія літогенезу", "Геохімія довкілля", "Геохімія ізотопів", "Геохімічні методи пошуків вуглеводнів", "Мінералогія осадових порід", які читав у різні роки студентам геологічного факультету Львівського університету, особливу увагу приділяв вивченню праць видатного українського вченого академіка Володимира Вернадського з геохімії, біогеохімії, радіології і генетичної мінералогії.

Наукова спадщина В. Вернадського містить великий фактичний матеріал та нові ідеї про поширення, форми знаходження і процеси міграції хімічних елементів у земній корі, гідросфері й атмосфері, вплив живої речовини на утворення осадових порід, ґрунтів та мінералів та на зміну поверхні нашої планети.

З часу наукової діяльності В. Вернадського минуло понад 70 років. За той час нагромадилося чимало нових даних з мінералогії і геохімії осадових утворень та геохімії біосфери, опублікованих у монографіях і численних статтях багатьох учених.

З'явилися можливості детальнішого вивчення біосфери, що ґрунтуються на нових досягненнях науки і техніки.

Ідеї В. Вернадського про участь мікроорганізмів в утворенні гірських порід і мінералів нині підтверджують на підставі вивчення мікроструктури мінералів з застосуванням сканувального електронного мікроскопа та інших фізико-хімічних методів аналізу.

Запропонована монографія ґрунтується на аналізі наукових праць В. Вернадського, багатьох інших учених та власних мінералого-геохімічних досліджень. Сподіваюся, що вона сприятиме подальшому вивченню біосфери, де ще є чимало важливих і нез'ясованих питань.

Наука вічна у своїх пошуках,
безмірна у своєму об'ємі,
безмежна у своїх задачах,
недосяжна у своїй кінцевій меті.

(Акад. К. Бер)

ВСТУП

Основоположником учення про біосферу є видатний український учений академік Володимир Вернадський, який розглядав життєдіяльність живих організмів у тісному взаємозв'язку з навколишнім природним середовищем. За такого підходу основну увагу звертають не на окремі організми, які вивчає біологія і геологічна роль яких мізерна, а на сукупність усіх організмів, які населяють нашу планету. Вони, як з'ясував В. Вернадський, є потужною геологічною силою, яка змінила поверхню земної кори, гідросферу й атмосферу.

Запропонована монографія складається з передмови, вступу, п'яти розділів, списку літератури, післямови та резюме українською й англійською мовами.

У першому розділі наведено стислу характеристику біосфери, проаналізовано внесок В. Вернадського у вивчення біосфери, висвітлено біогеохімічні процеси, пов'язані з діяльністю автотрофних і гетеротрофних організмів, вплив фізико-хімічних умов середовища на межі існування живих організмів, біогеохімічні функції та еволюційні зміни організмів, звернено увагу на питання, які споконвіку хвилюють людство, – початок і вічність життя.

Геохімію і біогеохімію осадової оболонки земної кори описано в другому розділі на підставі даних про кларки хі-

мічних елементів у земній корі, осадових породах, ґрунтах, організмах, наголошено на збагаченні осадових утворень окремими елементами завдяки діяльності організмів.

У ході власних досліджень вивчено вплив мікроорганізмів на утворення осадових порід і мінералів з верхньокрейдових і палеогенових відкладів Гірського Криму. З'ясовано, що пелітоморфні вапняки переповлені коколітами, у конкреціях фосфоритів виявлено добре збережені форми коколітів, сітчасті бактеріальні утворення і фрагменти губок, а в кременях – фрагменти діатомей, радіолярій, губок і коколіти. Аналіз мікроструктури глауконіту підтвердив здогадки В. Вернадського, що його утворення пов'язане з життям.

Наведено дані про здатність мікроорганізмів розкладати силікати, окиснювати сульфіди, відновлювати сульфати, тобто брати активну участь як у руйнуванні гірських порід і мінералів, так і в утворенні родовищ корисних копалин.

Описано процеси утворення ґрунту внаслідок звітрювання гірських порід під впливом кліматичних умов та життєдіяльності організмів і здатність рослин вибірково добувати для своїх потреб з природного середовища окремі хімічні елементи. Оскільки хімічні елементи впливають на морфологічні ознаки рослин, то на цьому ґрунтуються біогеохімічні методи розшуків корисних копалин.

Значну увагу приділено питанням хімічного складу й умов утворення нафти. Згідно з дослідженнями В. Вернадського, нафта – біогенного походження. Її хімічний склад залежить від геологічних умов формування та складу органічних тіл, з яких вона утворилася. Азотисті сполуки нафт – похідні метилхіноліну і пов'язані лише з живою речовиною. Кисневі сполуки нафт оптично активні. Ці дані,

на думку В. Вернадського, є беззастережним доказом біогенного походження нафти.

У третьому розділі описано поширення води на Землі у вільному та зв'язаному стані в складі гірських порід, мінералів і в живих організмах. Наведено дані про фізико-хімічні властивості води, її ізотопний склад, середній вміст хімічних елементів в океанічній воді, умови формування її сольового складу, області морів і океанів, збагачені життям, форми знаходження хімічних елементів в океанічній воді, хімічний склад організмів, які населяють водні басейни, та геохімічні особливості континентальних вод.

Геохімії атмосфери присвячений четвертий розділ. У ньому стисло схарактеризовано загальні питання атмосфери й більш детально висвітлено будову, хімічний склад, генетичні особливості наземної атмосфери та хімічний склад, класифікацію і походження підземної атмосфери. З'ясовано, що газовий склад первинної атмосфери виник у процесі виверження вулканів і дегазації мантії Землі.

Первинна атмосфера зазнала суттєвих змін під впливом вільного кисню, що утворився під час фотосинтезу, який відбувається в зелених рослинах. Зазначено, що наземна атмосфера має шарову будову, і її хімічний склад, температура і тиск змінюються з висотою. Описано термоядерні процеси, які відбуваються в іоносфері, умови утворення озону і його значення для захисту життя на Землі від ультрафіолетового випромінювання Сонця, вплив атмосфери на погоду та ін.

Значну увагу приділено й підземній атмосфері, що є в порах і тріщинах порід земної кори. Схарактеризовано п'ять типів газів підземної атмосфери біогенного, хемогенного, радіогенного та змішаного походження.

У п'ятому розділі описано циклічний колообіг хімічних елементів та їхніх з'єднань у біосфері. Наведено приклади колообігу води, вуглекислого газу, азоту, фосфору, сірки, органічних речовин, акцесорних і стійких до звітрювання породотвірних мінералів. Визначено час, упродовж якого відбувається колообіг хімічних елементів, що є яскравим прикладом взаємозв'язку живої речовини з навколишнім природним середовищем, який відбувається в біосфері і ніколи не припинявся впродовж усієї геологічної історії Землі.

Щиро вдячний Ю. Дацюку, О. Шваєвському за творчу співпрацю, О. Матковському за ознайомлення з роботою, цінні поради і зауваження та Л. Ланчак і Н. Штаюрі за участь у підготовці рукопису до друку.

Розділ 1

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА БІОСФЕРИ

Біосфера – верхня оболонка Землі, хімічний склад, структура і енергетичні особливості якої обумовлені діяльністю живих організмів.

Вона охоплює осадову оболону Землі, гідросферу і низи атмосфери. Ці геосфери тісно зв'язані між собою складними біогеохімічними процесами і міграцією хімічних елементів.

Термін біосфера увів в науку в 1875 році австрійський геолог Е. Зюсс. Проте вчення про біосферу розробив видатний український вчений академік Володимир Вернадський у першій половині XX ст. [8, 70, 71, 118 та ін.].

1.1. Володимир Вернадський — основоположник вчення про біосферу

Зародження вчення В. Вернадського про біосферу пов'язане з його роботою в спеціальній Комісії з вивчення природних виробничих сил Росії, завданням якої було вивчити природні ресурси, якими володіє Росія. Така потреба виникла з огляду на її участь у Першій світовій війні.

До складу комісії входили визначні вчені, академіки з різних галузей наукових знань. Очолював комісію акад. В. Вернадський.

Комісія проводила облік усіх видів природної сировини: гірських порід, руд, мінералів, запасів води, рослинних і тваринних ресурсів тощо.

Для вивчення всіх природних ресурсів були створені науково-дослідні інститути – гідрогеологічний, радієвий, ґрунтознавства, а також відділ живої речовини, який 1929 р. реорганізовано в Біогеохімічну лабораторію АН СССР. У них Комісія розгорнула активну діяльність, видавала збірники наукових праць.

У той час відбулося нове творче піднесення В. Вернадського. Він почав розглядати відомі факти з нових наукових позицій.

Улітку 1916 р. учений підійшов у науковій роботі до питання життя, до біогеохімії з геологічного, тобто планетарного погляду. Явища життя він витлумачив в іншому аспекті, ніж біологи.

В. Вернадський писав: “Як планетне – геологічне явище життя проявляється нам як сукупність живих організмів, а окремий індивид, вивчення якого відіграє таку важливу роль у біологічних науках, відходить на другий план. Довелося ввести нову термінологію, і я буду мати справу в подальшому не з життям, а з живою речовиною. Жива речовина є сукупність живих організмів, які населяють нашу планету і які в міріадах неподільних як видимих, так і невидимих простим оком, всюди нас оточують” [53, с. 809–810].

За такого підходу на перший план виходять не окремі організми, які вивчає біологія і геологічна роль яких мізерна, а їхня сукупність, яка є потужною геологічною силою, наголосив учений.

Проблему живої речовини та її ролі в біосфері В. Вернадський почав систематично досліджувати з кінця 1917–початку 1918 р. Це були буремні роки іноземної інтервенції і громадянської війни. У той час учений активно займався громадсько-політичною роботою, організацією академії наук України, питаннями вищої освіти, бібліотечною справою та ін. Незважаючи на велику зайнятість, він завжди знаходив час для вивчення живої речовини. У щоденнику він записав: "Працюю дуже добре над живою речовиною. Багато з'являється нових ідей і розуміння природи. Ця робота заважає мені займатися публіцистичною діяльністю, обдумуванню і виясненню того, що відбувається. А між тим вона дає мені сили, і в той же час вона сама є творчий акт. Як не піддаю я самокритиці свою роботу – все ж в такому вигляді, мені здається, природу ніхто не охоплював" [55, с. 55].

В іншому його записі читаємо: "Дивно, як весь час при читанні і при обдумуванні – знаходжу нове в тому, що здавалося давно вже вичерпано думкою... Для мене все ясніше вічність життя і стільки ж нове, як радіоактивні явища і т. п." [55, с. 57].

Іноді в ученого з'являлися сумніви, чи зможе він з'ясувати складні питання біосфери і чи зрозуміють його сучасники. Ось що записав він з цього приводу: "У міру заглиблення в питання з'являються нові й нові задачі, нові труднощі і сумніви. Іноді мені здається, що охоплення і поглиблення теми не по силах" [55, с. 58].

Далі читаємо: "Всього якось захопила робота над живою речовиною, яку я обдумую, передумую і переробляю, і думка про оточуюче (сучасні події. – *Авт.*)... Тут усе нове і нове відкривається передо мною, іноді мені здається, що я не справлюся з темою, але загальний скелет роботи все рухається далі, рукопис уже досягнув більше 430 сторінок… (ідеться про книгу Жива речовина в земній корі і її геохімічне значення", яку готував В. Вернадський упродовж 1916–1922 рр.)" [55, с. 63].

Цікавий і такий його запис: "Працюю над живою речовиною... Я знаю, що я даю тут багато нових концепцій і нового розуміння природи – але чи зумію зробити це зрозумілим сучасникам" [55, с. 66].

В. Вернадський інтенсивно працював, незважаючи на розруху, голод і холод. Про це свідчать його слова: "Холодно в квартирах – всі в шубах. Майже ніде не палять. У нас 5–6 °. Сиджу переважно в Академії, де також не дуже тепло – але терпимо і можна працювати" [55, с. 176].

Згодом академік зазначив: "Якщо я не напишу зараз своїх думок про живу речовину, ця ідея не скоро заново відродиться, а в такій формі, можливо, ніколи" (Щоденники, 1920–1921) [55, с. 30].

Особливо важливе значення має таке повідомлення В. Вернадського: "Не писав понад місяць. Переніс сипний тиф. І тепер знаходжуся ще в стані виздоровлення... Мені хочеться записати дивний стан, пережитий мною під час хвороби. У мріях і фантазіях, в думках і образах мені інтенсивно прийшлося торкнутися багатьох найглибших питань буття і пережити ніби-то картину мого майбутнього життя до смерті. Це не був віщий сон, бо я не спав – не втрачав свідомості оточення. Це було інтенсивне переживання думкою і духом чогось чужого оточенню, далекого від того, що відбувається. Це було до такої міри інтенсивно і так яскраво, що я зовсім не пам'ятаю своєї хвороби і виношу зі свого лежання красиві образи і створення моєї думки, щасливі переживання наукового натхнення..." [55, с. 30–31].

Після дуже важкої хвороби В. Вернадський писав: "Я ясно став усвідомлювати, що мені призначено сказати людству нове в тому вченні про живу речовину, яке я створюю, і що це є моє покликання, мій обов'язок, положений на мене, який я повинен проводити в життя – як пророк, відчуваючий внутрі себе голос, що закликає до діяльності. Я почував у собі демона Сократа... Як все випадково і умовно. Цікаво, що усвідомлення, що в своїй

роботі над живою речовиною я створив нове вчення, і що воно представляє іншу сторону – інший аспект – еволюційного вчення, стало для мене зрозуміло тільки після моєї хвороби, тепер" [55, с. 32].

У 1921 р. В. Вернадський прочитав цикл лекцій в Академії наук в Петрограді, у яких виклав важливі положення щодо особливостей поширення, хімічного складу, структури живої речовини та ін. Зокрема, учений розглянув питання щодо відмінності стану знаходження хімічних елементів у гірських породах, мінералах і в живих організмах. Він наголосив: ця відмінність передусім полягає в тому, "що через всякий живий організм під час життя, поки цей організм живий, йде безперервний потік хімічних елементів, які постійно входять до складу організму і з нього виходять, причому зберігається зовнішня морфологічна форма організму незмінно" [53, с. 131].

Як зазначив В. Вернадський, біологи звертали увагу на цю морфологічну форму, яка для них була найголовнішою, але "з геохімічного погляду, без сумніву, виступає на перше місце друга сторона живого організму, яка полягає в тому, що кожний живий організм представляє з себе машину, яка безперервно пропускає закономірний вихор атомів. Матерія організму перебуває у вічному русі, зміні. Отже, ми маємо тут форму матеріального середовища, різко відмінну від тої, якою є закостеніла матерія" [53, с.131].

У ході розгляду питання щодо геохімічної ролі живої матерії В. Вернадський наголосив: "Організми вибирають із навколишнього середовища певні форми сполук хімічних елементів або певні елементи і, проводячи їх через своє тіло, знову виділяють їх у нових комбінаціях. Тим вони виконують величезну геохімічну роботу, і структура живої матерії з цього погляду має для нас першочергове значення" [53, с. 166].

Живі організми на підставі обміну хімічних елементів, харчування і дихання поділяють на дві групи: автотрофні і гетеротрофні. Перші з них харчуються продуктами мінерального царства, а другі – готовими продуктами, що їх виробили автотрофні організми. Учений детально описав особливості їхньої життєдіяльності.

Особливу увагу В. Вернадський звернув на гази нашої планети та їхнє походження і наголосив, що гази біогенного походження відіграють важливу роль у геохімічних процесах.

Великий вплив на геохімічні процеси, що відбуваються в осадовій оболонці Землі, гідросфері та в зміні хімічного складу атмосфери, має повсюдність життя. Значною мірою воно залежить від розмноження і пристосування організмів до несприятливих умов життя. Учений проаналізував великий літературний матеріал щодо складу хімічних елементів у живих організмах і їхнього значення в геохімічних процесах у земній корі і гідросфері.

Вивчення геохімії і біогеохімії В. Вернадський продовжував і надалі. Одержані результати опублікував у вигляді окремих видань "Биосфера" (очерки первый и второй) у 1926 р. і "Статьи по геохимии" в 1927 р. [29].

Дослідник наголошував, що "на земній поверхні нема хімічної сили, більш постійно діючої, а тому і більш могутньої за своїм кінцевим наслідком, ніж живі організми, взяті в цілому" [29, с. 21].

У цьому сенсі дуже важливе значення має розмноження організмів. Воно є проявом автономної енергії життя. В. Вернадський назвав її геохімічною енергією життя в біосфері.

Важливу роль у житті організмів відіграють гази. Весь вільний кисень на Землі утворився в процесі фотосинтезу, який відбувається в зелених рослинах! "Цей вільний кисень є головним джерелом вільної хімічної енергії біосфери", – писав учений [29, с. 35].

Зелені рослини є головними трансформаторами світлової сонячної енергії в хімічну енергію нашої планети.

В історії хімічного складу живої речовини К. Бером відмічена особливість, яка характеризує геохімічну історію елементів. Це так званий закон бережливості у використанні живою речовиною простих хімічних тіл, які ввійшли до її складу. Організми вводять у свою систему тільки потрібну кількість елементів, уникаючи їхнього надлишку.

В. Вернадський висловив припущення, що "життя поступово, повільно пристосовуючись, захопило біосферу і що захоплення це не закінчилося ... Поле існування живих організмів визначається не тільки фізико-хімічними властивостями їхньої речовини, характером і властивостями навколишнього середовища, пристосованістю організмів до цих умов. Для них надзвичайно характерні і важливі умови дихання і харчування, тобто активного вибору організмами необхідних для їхнього життя речовин" [29, с. 64].

З огляду на це важливе значення має й існування двох груп організмів: автотрофних і гетеротрофних. Значну увагу вчений приділив питанням щодо меж живого в біосфері, тобто умов геологічного середовища, за яких організми можуть існувати на суші, у гідросфері й атмосфері.

У "Нарисах геохімії", крім питань, пов'язаних з геохімією земної кори, В. Вернадський значну увагу приділив питанням біогеохімії. Зокрема, він наголошував, що "живі організми з геохімічного погляду не є випадковим фактом у хімічній організованості земної кори; вони утворюють її найбільш суттєву і невіддільну частину. Вони нерозривно пов'язані з неживою матерією земної кори, з мінералами і з гірськими породами" [53, с. 290]. Положення В. Вернадського про вплив живої речовини на міграцію хімічних елементів у біосфері О. Перельман запропонував назвати законом Вернадського. Цей закон О. Пере-

льман сформулював так: “міграція хімічних елементів на земній поверхні і в біосфері загалом відбувається або за безпосередньої участі живої речовини (біогенна міграція), або в середовищі, геохімічні особливості якого (O_2, CO_2, H_2S тощо) зумовлені живою речовиною, як тією, яка в наш час населяє біосферу, так і тією, яка існувала на Землі впродовж усієї геологічної історії” [78, с. 19].

Біологи, вивчаючи живі організми, у більшості праць не звертають уваги на нерозривний зв’язок, найтіснішу функціональну залежність, що існує між навколишнім середовищем і живим організмом. “Ясно усвідомлюючи організованість організму, вони зовсім не враховують організованість середовища, в якому живе організм, тобто біосфери. Це середовище уявляється їм інертним, від організму незалежним”, – писав В. Вернадський [53, с. 290].

У ході вивчення живої речовини вчений дійшов несподіваного для багатьох природодослідників висновку: “Для того, щоби мати можливість вивчати життя в геохімії, необхідно представити його в таких же виразах, з тими ж логічними параметрами, як інші форми знаходження хімічних елементів, з якими ми його тут порівнюємо, – мінерали і гірські породи, магми, водні розчини, розсіяння. Іншими словами, необхідно виражати сукупність організмів винятково з погляду їхньої маси, їхнього хімічного складу, їхньої енергії, їхнього об’єму і характеру їхнього простору” [53, с. 298–299].

Важливого значення В. Вернадський надавав енергетиці земної кори, ролі живої речовини у трансформації сонячної енергії. Уже в середині XIX ст. було відомо, що викопне вугілля утворюється внаслідок зміни залишків зелених рослин, які в процесі життєдіяльності акумулювали сонячну енергію. Під час спалювання вугілля ця енергія виділяється.

На думку вченого, не тільки зелені рослини, а й вадозні мінерали також є акумуляторами сонячної енергії.

"Сонячна енергія безпосередньо через живі речовини перебуває в потенційному стані не тільки в кам'яному вугіллі, що походить прямо із зелених рослин, у вуглекислому кальції і в інших біогенних мінералах, у більшості вадозних мінералів, думаю, суттєвою мірою в усіх", – писав В. Вернадський [30, с. 127].

Значну увагу В. Вернадський приділив вивченню ґрунтів. Розглядаючи питання про хімічний склад ґрунтів, він зазначив, що потрібно аналізувати не тільки тверді компоненти і водні розчини ґрунтів, а й гази. "Гази ґрунтів у вільному вигляді становлять ґрунтову атмосферу, пронизуючи не тільки пори і порожнинні простори ґрунту, а й згущуються оклюзією в рихлому субстраті ґрунтів. Проте ґрунтова атмосфера становить далеко не всю і навіть ледве чи головну частину газоподібних продуктів ґрунтів; всі колоїдальні тіла ґрунтів просякнуті газами, є місцями їхнього виділення і поглинання", – писав В. Вернадський [54, с. 490].

Важливим учений уважав також вивчення мікроорганізмів ґрунтів, доводив, що вони є тією могутньою силою, яка створює значною мірою морфологію ґрунтів, те фізико-хімічне середовище, у якому відбувається подальше існування наземної рослинності – деревної і трав'яної.

Отже, незвичний і оригінальний підхід В. Вернадського до живих організмів у їхній сукупності дав змогу йому виявити їхню колосальну роль в утворенні сучасної атмосфери, гідросфери, осадових порід, ґрунтів, концентрації металів та ін.

Цей підхід корисний і для біологів. За словами академіка, раніше цілі галузі біологічних проблем були, а деякі і нині є поза їхнім кругозором [30]. Весь подальший розвиток природознавства підтвердив важливе значення біогеохімічних ідей видатного вченого [8, 67, 70, 71, 101, 116 та ін].

Цілісність, а не роздробленість наукових підходів до вивчення складних природних явищ і процесів є основою науко-

вої діяльності В. Вернадського. Тепер його вчення про біосферу і біогеохімічні ідеї про вплив живої речовини на процеси, які відбуваються у верхній осадовій оболонці земної кори і в гідросфері, набули широкого визнання не тільки серед геологів, мінералогів і геохіміків, а й біологів, ґрунтознавців, екологів, лікарів, філософів та вчених інших галузей науки. Як зазначили Е. Соботович, В. Долін [101], В. Вернадський – Великий Кобзар природознавства.

1.2. Автотрофні і гетеротрофні організми

Усі організми за способом живлення і відношенням до навколишнього середовища поділяють на дві великі групи: автотрофні і гетеротрофні.

Автотрофні організми беруть необхідні для свого життя речовини з навколишньої неживої природи в процесі фотосинтезу або хемосинтезу.

Фотосинтез – це утворення вищими зеленими рослинами, водоростями і фотосинтезувальними бактеріями складних органічних речовин, необхідних для їхньої життєдіяльності, з простих природних сполук CO_2 і H_2O під впливом променистої енергії Сонця, яку поглинають хлорофіл та інші фотосинтезувальні пігменти [76].

Це один з найважливіших природних процесів, що постійно й у величезних масштабах відбувається на нашій планеті. Завдяки фотосинтезу утворюється весь вільний кисень атмосфери.

Фотосинтез – єдиний біологічний процес, який відбувається зі збільшенням енергії системи. Усі інші процеси, за винятком хемосинтезу, відбуваються завдяки потенціальній енергії, що нагромаджується в продуктах фотосинтезу.

Кількість променистої енергії Сонця, яку щорічно зв'язують фотосинтезувальні рослини океану і суші, у багато разів більша від енергії, яку використовує людство.

Схематично процес фотосинтезу можна відобразити у вигляді реакції:

$$nCO_2 + nH_2O \xrightarrow[\text{+ хлорофіл}]{\text{сонячне світло}} n(CH_2O) + nO_2.$$

Ця реакція ще й досі є однією з таємниць життя. Адже за звичайної температури в зелених рослинах відбувається розклад вуглекислого газу і води з утворенням органічних речовин, тоді як у лабораторних умовах розклад води на молекули водню і кисню помітно починається за дуже високої температури – 1 500 °С, а при 2 000 °С розкладається лише 2 % молекул води.

Розклад води на молекули водню і кисню можна описати у вигляді рівняння:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2.$$

Наприкінці XIX ст. С. Виноградський уперше виявив, що існують мікроорганізми, які одержують для свого розвитку енергію внаслідок окиснення неорганічних речовин. Утворена таким способом енергія використовується на асиміляцію вуглекислого газу або карбонатів. Цей процес відомий під назвою хемосинтез.

У 1893 р. учений вперше виділив із ґрунту анаеробну спороносну бактерію Clostridium Pasteurianum, що засвоює молекулярний азот.

Ці мікроорганізми беруть необхідні їм продукти харчування винятково з мінерального царства. Вони становлять дуже велику й різноманітну групу живих організмів, які відіграють величезну роль в історії міграції хімічних елементів [56].

Це відкриття С. Виноградського змінило наше уявлення про історію міграції азоту, сірки й заліза та почало змінювати наші погляди на міграцію багатьох інших хімічних елементів. Організми цього роду В. Вернадський назвав автотрофними організмами другого порядку [34]. Автотрофні організми другого порядку позбавлені хлорофілу і є найдрібнішими організмами – бактеріями, які здатні одержувати потрібну для життєвого процесу енергію окисненням мінералів.

Це окиснення відбувається під дією кисню повітря або кисню, розчиненого у воді, тільки за їхньої участі. Усі хімічні елементи, що в них надходять і потрібні їм для життя, бактерії одержують з тіл неживої природи, а енергію добувають дією кисню на сірку, сірководень, закисні солі заліза, закисні сполуки манґану, нижчі ступені окиснення азоту або на вільний азот.

На перший погляд, ці автотрофні організми другого порядку зовсім незалежні від космічної сонячної енергії. Однак вони пов'язані з вільним киснем. І, зрештою, наявність кисню складними процесами пов'язана з зеленими організмами, з їхнім розкладом. Отож, є їхня залежність від вільного кисню, який утворюється тільки одним способом – біосинтезом зелених рослин. Автотрофні організми другого порядку від них залежать і без них існувати не можуть. Проте ці організми відіграють колосальну роль в історії земної кори. Цю групу мікроорганізмів тільки починають вивчати. Крім даних про вплив цих організмів на історію поведінки азоту, сірки, заліза, манґану, водню і вуглецю, існують деякі дані про їхній вплив на біогеохімію кобальту, міді, селену й інших елементів.

У загальній структурі живої речовини значення автотрофних організмів велике. Серед автотрофних організмів першого і другого порядку є дуже багато видів – близько 200 тисяч.

Дуже важлива функція бактерій полягає в тому, що вони розкладають відмерлі організми і перетворюють їх на неорга-

нічні сполуки – гази, та інші органічні речовини. Існують також зелені рослини, які є хижаками (комахоїдні).

Другу дуже велику групу утворюють гетеротрофні організми. З одного боку, вони живляться продуктами мінерального царства у вигляді води і повітря, а з іншого, – одежують продукти в готовому вигляді завдяки іншим організмам. Без готових органічних речовин вони існувати не можуть, оскільки в цикл біохімічних процесів гетеротрофних організмів включаються речовини, створювані автотрофними організмами.

Це дуже складна і численна група організмів. Одні з них харчуються винятково автотрофними організмами. Це травоїдні тваринні організми. Серед них є й паразити.

Інші тваринні організми – хижаки – харчуються, головно, тваринами, які споживають рослинність. Між ними є перехідні організми, тобто такі, які харчуються і рослинними, і тваринними організмами.

Існують рослинні організми, які живляться рештками рослин і тварин, – сапрофіти. Ця група рослин налічує десятки тисяч видів. Сапрофіти відіграють важливу роль у природі, їхнє значення у біогеохімічних процесах колосальне.

В. Вернадський звернув увагу на те, що деякі вчені в питаннях про генезис життя на Землі "допускають існування тих чи інших окремих автотрофних організмів, наприклад, зелених водоростей, які потім еволюцією дають усі ті складні структури. Насправді легко переконатися, що впродовж усієї геологічної історії ми маємо з самого початку появу живої речовини у всій її різноманітності, одну і ту ж її структуру, що далеко не є з хімічного погляду випадковістю. Можна переконатися, простежуючи історію хімічних елементів, що вона пов'язана найтіснішим чином не з тим чи іншим класом однорідних живих речовин, а зі складною структурою живої речовини в цілому" [53, с. 171].

Як зазначив учений, деякі хімічні елементи, увійшовши до складу живого організму, можуть з нього не вийти, перебуваючи в ньому невизначено довгий час або й назавжди (наприклад, важкі метали в організмі людини – срібло та ін.). Однак це не стосується всієї маси хімічних елементів. Постійно переважна їхня частина виходить із живих організмів, попадає у земну кору і має колосальне значення в історії хімічних елементів, в історії біосфери.

В. Вернадський виявив ще одне явище, пов'язане з живою речовиною, – це гази. Вони утворюються в живих речовинах та в процесі їхнього розкладу після відмирання: O_2, CO_2, NH_3, H_2, CH_4, H_2O, H_2S та ін.

Крім газів біохімічного походження, у земній корі існують гази ювенільного походження. Вони виділяються під час вулканічних вивержень. До них належать N_2, H_2O, NH_3, SO_2, CH_4, HCl, HF, H_2S та ін. Існують також гази радіоактивного походження – He, Ar, Ne, Kr, Xe, Rn.

Живі речовини містять від 60,0 до 99,7 % води. Кількість води, що проходить через живі організми, значна. Велика маса води виділяється також під час випаровування з зелених рослин.

Отже, живі речовини відіграють дуже важливу роль у геохімічній історії майже всіх хімічних елементів осадової оболонки земної кори, гідросфери і низів атмосфери, що розглянемо нижче.

1.3. Повсюдність життя на Землі

Поширення життя на Землі пов'язане з рухом живих організмів, їхнім пристосуванням до різноманітних умов середовища і розмноження. У 1838 р. видатний природодослідник акад.

К. Бер писав: "На якій би точці поверхні планети ми не проживали і куди би не кинути погляд, ми бачимо поширення органічного життя всюди, куди людина може проникнути. І якщо до цього часу не вдалося досягнути полюсів, спостереження, зроблені у високих широтах, до яких тільки можливо було дійти, дають змогу нам з упевненістю стверджувати, що і на полюсах ми не знайдемо меж життя, що відділяють його від царства вічної смерті" [53, с. 474]. Твердження вченого тепер підтвердилися...

Дещо раніше, у 1833 р. Ч. Дарвін у щоденнику записав: "Так, без сумніву, можна стверджувати, що всі країни світу доступні для життя. Озера з прісною водою, підземні озера, скриті в надрах вулканічних гір, джерела гарячих мінеральних вод, глибини океану, верхні області атмосфери, поверхня самих вічних снігів, – всюди ми знаходимо організовані істоти" [53, с. 475).

Найбагатші на життя океани. У них життя розподілене дуже нерівномірно, однак є всюди. Найдрібніші організми поширюються з дивною швидкістю. Це пов'язано з величезною швидкістю їхнього розмноження.

К. Лінней з'ясував, що одна особа Musca Carnaria (м'ясної мухи) з потомством могла б за декілька днів знищити до костей трупи коня чи лева.

Розмноження живих істот, що цікавить біологів з фізіологічного погляду, є, по суті, явищем геохімічним, оскільки впливає на кількість живої речовини, що існує в біосфері, і керує всім життєвим циклом хімічних елементів. Воно має ще більше значення в земній корі, бо жива речовина – це джерело активної енергії, яке надає руху не менш значним масам матерії, ніж інші процеси навколишньої природи, як, наприклад, осади водних басейнів, відклади рік чи вітер, льодовикові покриви. Це головний біохімічний прояв біосфери.

Також розмноження має важливе значення в міграції атомів у земній корі.

На початку XIX ст. К. Еренберг з'ясував, що "одна діатомея, розділяючись на частини, може, якщо не зустріне в тому перешкод, за вісім днів дати масу матерії, що дорівнює об'єму нашої планети, а впродовж наступної години може подвоїти цю масу" [53, с. 477]. Ще швидше розмножуються бактерії. Згідно з Ф. Коном, бактерія може впродовж чотирьох з половиною діб дати потомство в 10^{36} індивидумів, яке змогло б заповнити океан і маса яких, очевидно, перевищить масу останнього..." [53, с. 477].

Ті ж явища спостерігають і на суші. Наприклад, "цвітіння" озер, рік, боліт, ставків. Рослини, подібні до ряски (Lemna), водорості й одноклітинні тварини та інші організми раптово покривають поверхню води більш-менш безперервним покривом. Вони періодично відновлюються і руйнуються. Ці вибухи життя короткочасні. Рівновага відновлюється, і жива природа набуває звичного вигляду.

Життя на Землі виявляється інакше, ніж його вивчають біологи. За В. Вернадським, "необхідно виражати сукупність організмів винятково з погляду їхньої маси, їхнього хімічного складу, їхньої енергії, їхнього об'єму і характеру відповідного простору" [53, с. 299].

Потрібно розрізняти однорідні живі речовини, утворені з сукупностей організмів одного й того ж виду, роду, раси, і різнорідні сукупності організмів, які належать до різних видів, родів, рас та ін.

Живу речовину, виражену в масі хімічних елементів, енергії, характері простору, можна, на думку В. Вернадського, вивчати в геохімії так, як гірські породи і мінерали, і порівнювати в їхніх проявах.

Однорідна жива речовина відповідає мінералам, а різнорідну можна порівнювати з гірськими породами. Хоча між ними є значна відмінність, оскільки хімічні елементи живої речовини – організми – більш-менш вільні, а гірські породи нерозривно

між собою зв'язані. В. Вернадський писав, що з хімічного погляду різні живі речовини не менше відрізняються одні від одних, ніж гірські породи. Наприклад, різниця між середнім складом планктону, багатим на діатомові водорості, і складом живих коралових побудов не менш велика, ніж між мармуром і кварцитом. Те саме стосується і мас, утворених живою речовиною. Їх можна порівнювати з масами гірських порід поверхневих шарів земної кори.

Жива природа дуже різноманітна. Це коралові утворення і вапнякові водорості, поширені на тисячі квадратних кілометрів, живі плівки планктону океану, водорості Саргасового моря, тайга Західного Сибіру та ін. Подібні маси живої матерії цілком можна прирівняти до гірських порід. Хоча об'єм і маса живих організмів дуже незначна порівняно з об'ємом закостенілої матерії, однак їхня роль у біосфері дуже велика.

Для живих тіл характерна різка відмінність від закостенілої матерії. Цю особливість Л. Пастер відкрив і назвав дисиметрією простору життя. Вона виявляється в лівизні і правизні.

Тривалий геологічний час після припинення життя його залишки зберігають прояви десиметрії. Дисиметрія поза впливом живого на нашій планеті невідома.

На думку В. Вернадського, у природі тепер існує декілька мільйонів різних живих істот, із яких нам відома тільки менша частина. Від живої матерії різко відрізняється закостеніла матерія. Гірські породи хімічно інертні і непорівнянні з живою речовиною, яка є хімічно активною.

Будь-яка жива речовина є сукупністю інтенсивних "молекулярних вихорів", за висловом Ж. Кювьє. Будь-який організм постійно і невпинно захоплює прямо чи посередньо променеву енергію Сонця і перетворює її у вільну, тобто здатну виконувати роботу, хімічну енергію. Особливо геохімічно важливе захоплення сонячної енергії зеленими рослинами.

Геохімічні наслідки такої будови земної поверхні грандіозні. Жива речовина перебуває на земній поверхні в активному стані. Вона більш-менш безперервно розділена на земній поверхні, утворює на ній тонкий суцільний покрив, у якому сконцентрована вільна хімічна енергія, вироблена з енергії Сонця.

Цим шаром є земна оболонка – одна з найхарактерніших рис організованості нашої планети. Тільки в ній зосереджена та особлива форма знаходження хімічних елементів, яку В. Вернадський назвав живою речовиною [53].

1.4. Межі живого в біосфері

Поле стійкості життя визначене фізико-хімічними умовами, за яких життя може існувати.

Характерна властивість живої речовини – це її здатність пристосовуватися до умов зовнішнього середовища. Завдяки цій здатності живі організми можуть впродовж навіть небагатьох поколінь пристосовуватися до життя в таких умовах, які для попередніх поколінь були несумісні з життям.

Поле стійкості життя, пов'язане зі зміною організмів, є гетерогенним. Воно чітко розділене на два поля: гравітаційне – поле більших організмів, – і молекулярних сил, до якого належать мікроорганізми, життя яких визначене не тяжінням, а випромінюванням.

До зовнішніх умов середовища належать температура, тиск, хімізм середовища, променева енергія та ін.

Найвища температура, яку витримують деякі гетеротрофні істоти, особливо в латентній формі (спори грибів) наближається до 140 °С. Вона ще залежить від того, перебуває організм у сухому чи вологому середовищі.

Згідно з дослідженнями Л. Пастера, нагрівання у вологому середовищі до 120 °С не вбиває всіх спор мікробів, а в сухому для такого ж ефекту потрібне нагрівання до 180 °С.

З дослідів М. Христена [29] випливає, що спори ґрунтових бактерій витримують нагрівання, не втрачаючи життя, до 130 °С упродовж п'яти хвилин і до 140 °С упродовж хвилини.

Ще більша стійкість мікроорганізмів за низької температури. Спори бактерій зберігають стійкість упродовж 20 год за температури –252 °С (рідкий водень). Відомо також, що мікроорганізми зберігають життєву здатність у рідкому повітрі впродовж багатьох місяців за температури –200 °С. Згідно з дослідами П. Бекереля, спори плісеневих грибів у безповітряному просторі не втрачали життєдіяльності впродовж трьох діб при –253 °С.

За припущенням В. Вернадського, інтервал 433 °С є граничним тепловим полем, у якому впродовж деякого часу можуть перебувати без загибелі і руйнувань деякі форми життя [29].

Межі тиску динамічного поля життя високі. Досліди Г. Хлопіна і Г. Тімана засвідчили, що плісеневі гриби, бактерії, дріжджі витримують тиск до 3 тис. атмосфер без будь-якої видимої зміни їхніх властивостей. Життя дріжджів зберігається за тиску 8 тис. атм.

З іншого боку, латентні форми життя – насіння або спори – можуть зберігатися довгий час у "безповітряному просторі", тобто за тиску тисячні частки атмосфер [29].

Важливе значення має променева енергія для зелених рослин, вона є в основі всієї біосфери.

Зелені рослини більш-менш швидко вмирають без сонячного випромінювання.

Деякі гетеротрофні організми й автотрофні бактерії можуть жити в темноті. Проте характер променевого середовища цієї "темноти" (довгих інфрачервоних хвиль) не вивчений.

Середовище, у якому поширюються ультрафіолетові промені з дуже короткою довжиною хвилі – до 0,3 мкм, – є нежиттєвим.

Досліди М. Бекереля довели, що ці промені з надзвичайно швидким коливанням хвиль упродовж короткого проміжку часу вбивають усі форми життя. Середовище, в якому вони поширюються, тобто міжпланетний простір, непрохідне для всіх форм життя, пристосованих до біосфери, у якій ні температура, ні тиск, ні хімічний склад не перешкоджають наявності життя.

Відкриття Л. Пастером анаеробних організмів засвідчило існування життя в середовищі без вільного кисню і дуже розширило його межі. Відкриття С. Виноградським [29] автотрофних організмів виявило можливість існування життя без готових органічних сполук у мінеральному середовищі.

Спори і зерна, латентні форми життя можуть перебувати без будь-якої шкоди, очевидно, невизначений час у середовищі без газів і в сухому (без води) стані.

У межах термодинамічного поля існування життя різні його форми можуть перебувати (без шкоди) в різноманітному хімічному середовищі. Наприклад, Bacillus boracicola, що живе в гарячих борних джерелах Тоскани, може жити в насиченому розчині борної кислоти і вільно витримує 10% розчин сірчаної кислоти за звичайної температури [29].

Існують організми, зокрема плісняві гриби, які живуть у сильних розчинах різних солей, згубних для інших організмів. Є гриби, які живуть у насичених водних розчинах купоросу, селітри, ніобату калію. Та же Bacillus boracicola витримує 0,3% розчин сулеми, а інші бактерії та інфузорії живуть навіть у її концентрованих розчинах; дріжджі живуть у розчинах фтористого натрію. Личинки деяких мух виживають у 10% розчині формаліну.

Ці явища маловивчені, однак пристосування форм життя здається тут безмежним [29].

Хоча деякі форми життя в латентному стані можуть перебувати в сухому середовищі, вода в крапельно-рідкому і газоподібному стані є необхідною умовою для росту і розмноження організмів.

Значення води дуже важливе для земної рослинності. Основа всього живого – зелена рослинність, а без води вона не існує.

Усі організми складаються в переважній масі з водних розчинів. Протоплазму можна трактувати як водний золь. Усюди в рідинах організмів відбуваються явища іонізації [29].

Морська вода містить близько 10^{-9} % іонів H^+, вона слабко лужна і ця перевага H^+ над іонами OH^- є незмінною.

З'ясовано, що життя може існувати тільки у відомих межах іонізації – від 10^{-6} до 10^{-10} % H^+. За цими межами ніяке життя у водних розчинах неможливе.

Живі організми можуть існувати в умовах газового обміну (дихання) – у рідкому, колоїдному і газоподібному середовищі. У твердому середовищі вони можуть існувати тільки в середовищі пухкої, пористої породи, де можливий газовий обмін. Мікроорганізми завдяки малому розміру можуть існувати у твердому середовищі – у межах осадових порід, тобто газоподібний стан матерії має винятково важливе значення [29].

За даними В. Вернадського, верхня межа біосфери зумовлена променистою енергією, наявність якої виключає життя. Нижня межа пов'язана з високою температурою, за якої життя не можливе. Ці термодинамічні, хімічні й фазові умови зумовлюють життя в тропосфері, гідросфері й у верхній частині літосфери.

Життя, очевидно, не може вийти за межі стратосфери [29]. Промені дуже коротких хвиль – до 200 мкм (160–180 мкм) –

знищують будь-яке життя. Ультрафіолетові промені в стратосфері затримує озоновий шар, що перебуває в розсіяному стані. Якби його зібрати до купи, то він утворив би шар потужністю 5 мм.

Скільки б не руйнувався озон, він постійно відновлюється, бо ультрафіолетові промені у нижній частині стратосфери потрапляють на вільний кисень, який продукує озон.

Життя, захищене екраном озону в атмосфері, є природною верхньою межею біосфери. А вільний кисень утворюється в біосфері тільки біохімічним способом (фотосинтезом).

Отже, життя, створюючи на поверхні Землі вільний кисень, створює озон і охороняє біосферу від згубних коротких випромінювань небесних світил.

Озоновий екран визначає верхню межу можливого життя. Проте насправді воно припиняється в атмосфері значно нижче. Найдрібніші спори хвойних рослин можуть розноситися і підніматися з вітром на значну висоту.

Життя проникає в атмосферу і надовго в ній затримується, головно, у вигляді бактерій і спор, а також істот, які літають. Однак здебільшого стратосфера і верхні шари тропосфери безжиттєві. Лише тонкий шар атмосфери переважно до 100 м від поверхні Землі переповнений життям. В атмосферу виділяються гази, пов'язані з життєдіяльністю організмів.

Нижня межа біосфери на суші, очевидно, не опускається нижче 2,5–2,7 км. З глибиною підвищується температура, яка є несприятливою для життя [29]. Отже, результати цих досліджень засвідчують, що межі життя, особливо мікроорганізмів, у біосфері надзвичайно широкі.

1.5. Біогеохімічні функції та еволюційні зміни організмів

Життя організмів виявляється у просторі–часі. Це своєрідний прояв живого, відмінний від неживої закостенілої матерії, йому притаманна, передусім, зміна поколінь. Для живого організму відділити час від простору не можливо. Смерть організму, яка не існує в закостенілих тілах біосфери, є таким відокремленням.

Для закостенілих тіл, мінералів, гірських порід характерне руйнування, пов'язане зі зміною зовнішніх умов середовища. Його не можна пов'язати з явищем, зумовленим смертю живих організмів.

У багатоклітинних організмах смерть пов'язана з неухильним процесом старіння, тобто зміною внутрішніх закономірностей біохімічних процесів, біогенною міграцією органічних речовин.

Характерна особливість одноклітинних організмів та, що для них смерті може не бути. Вони можуть загинути випадково у процесі яких-небуть катастроф. У природних умовах одноклітинні організми зберігаються невизначено довгий час, оскільки вони розмножуються поділом клітини. Практично ці організми не старіють, вони безсмертні.

Для багатоклітинних організмів час виявляється в народженні, житті, зміні поколінь, старінні та смерті.

Час, виражений у біогеохімії зміною поколінь, властивий тільки живій речовині. Для неживої (закостенілої) природи його нема.

Зміна поколінь проходить по-різному в мікроскопічних і макроскопічних організмах. Біогеохімічний ефект найбільший для одноклітинних організмів. Вони відіграють найбільшу роль у геологічних процесах, різко змінюють усю хімію біосфери, а через неї і хімію планети.

У процесі життєдіяльності організму відбувається безперервний рух молекул з навколишнього середовища в організм і з організму в навколишнє середовище. Стосовно цього французький вчений Ж. К'юве писав: "Доки цей рух існує, тіло, в якому він відбувається, живе. Коли він припиняється, тіло вмирає" [34, с.181].

Жива речовина в масштабі планети мізерна, проте її геохімічний ефект надзвичайно великий. В. Вернадський зазначив, що кожний організм є центром величезної вільної енергії, і в сукупності жива речовина зовсім перебудовує область життя – біосферу.

Існує взаємозв'язок між живими організмами і навколишнім середовищем. Між живими організмами відбувається боротьба за існування. Про це В. Вернадський писав: "Єдність живої речовини і найтісніший життєвий зв'язок всього живого, результат якого – боротьба за існування, є емпіричне узагальнення... Безперервно і всюди одночасно діє ще третє явище, яке в біогеохімічних процесах відіграє першочергову роль. Це так звані ланцюги життя – відношення між організмами, які зв'язані між собою тим, що один з них є їжею іншого" [34, с. 207].

Кожний організм міг би розмножуватися у величезних розмірах, якби не було конкуренції з іншими видами. Майже всі види живуть завдяки іншим видам або самі слугують їхньою здобиччю.

У ході геологічного часу відбуваються еволюційні зміни живих організмів, які виражаються передусім у їхній морфологічній зміні. Морфологія організмів тісно пов'язана з їхнім хімічним складом. Крім організмів, які пристосовуються до зміни навколишнього середовища, існують організми, так звані персистенти, які морфологічно і хімічно зовсім не змінюються впродовж 500 млн років, від кембрію. У відкладах Британії і Чехії знайдено залишки радіолярій, які з криптозою не відрізня-

ються формою від сучасних. Проте наші знання про хід еволюційного процесу в криптозойській ері дуже мізерні. У відкладах тої ери збереглися лише залишки безхребетних, які свідчать про різноманітний розвиток морських організмів.

У кембрійському періоді вже були кальцієві скелетні різновиди. У той час з'явилися перші морські організми з твердим скелетним покривом, багатим на кальцій. В. Вернадський уважав, що предки наземних організмів були водними морськими [34].

Поява морських організмів, багатих на кальцій у вигляді скелетів і покривів, або кальцієвих організмів характеризує зміну стану біосфери. У той час виникла кальцієва біосфера, головно, в океані [34].

За В. Вернадським, "Еволюційний процес зовсім не виявляється в світі мінералів упродовж усього геологічного часу... Світ організмів змінився до невпізнанності морфологічно і хімічно, безперервно змінюється" [34, с. 245].

Існують дві біогеохімічні функції живих організмів. Перша з них пов'язана з харчуванням, диханням і розмноженням, а друга – з руйнуванням і розкладом тіл відмерлих істот.

Еволюційний процес виявляється не лише в морфологічній зміні організмів, а й у закономірній зміні з ходом геологічного часу видів і родів тваринних і рослинних організмів. Цей процес триває не менше 2,5 млрд років, однак ми можемо точно його простежити тільки за останні 500 млн років.

Є ще одне явище, яке 1851 р. виявив американський біолог, геолог, мінералог Д. Дана. Це так званий енцифалоз (цефалізація), згідно з яким в еволюційному процесі в ході геологічного часу виявляється спрямованість. Вона полягає в тому, що "впродовж усього еволюційного процесу, починаючи з кембрію, тобто впродовж п'ятсот мільйонів років, ми бачимо, що від часу до часу, з великими проміжними зупинками до десятків і сотень

років відбувається збільшення складності і вдосконалення будови центральної нервової системи, тобто центрального мозку... Нема ні одного випадку, щоби з'явилася перерва і щоби існував час, коли добуті цим процесом складність і сила центральної нервової системи були втрачені і з'явився геологічний період, геологічна система з меншою, ніж у попередньому періоді, досконалістю центральної нервової системи" [34, с. 180].

В. Вернадський назвав це емпіричне узагальнення принципом Д. Дана.

1.6. Біогеохімічна енергія живих організмів

Живі речовини мають колосальну біогеохімічну енергію. Зелені хлорофільні рослини здатні під впливом променистої енергії Сонця розкладати молекули вуглекислого газу і води й утворювати складні органічні сполуки та виділяти вільні молекули кисню.

Вільний кисень докорінно змінив хімічний склад первинної атмосфери. Головні гази сучасної тропосфери N_2 і O_2 – біогенні.

Дуже важливе значення має вільний кисень. Він змінив поверхню літосфери. Під його впливом відбулося й відбувається окиснення закисних форм заліза, манґану й інших елементів, що призвело разом з іншими чинниками Землі до руйнування магматичних, метаморфічних та деяких осадових гірських порід і утворення вторинних порід та мінералів і ґрунту.

Молекули вільного кисню відіграють важливу роль у життєдіяльності тварин і людей, зокрема, у процесі їхнього дихання (існування).

Після відмирання рослин і їхнього захоронення під впливом мікроорганізмів, особливо бактерій, відбуваються складні процеси зміни і перетворення рослинних решток та формуван-

ня спочатку торфу, а потім під дією фізико-хімічних процесів лігніну, кам'яного вугілля і коксу.

Очевидно, ще складніші біогеохімічні процеси відбуваються в донних осадах морських басейнів. Під впливом бактерій з залишків різних організмів у мулі внаслідок складних біогеохімічних процесів утворюється сапропель, який під дією фізико-хімічних процесів зрештою перетворюється в нафту і природний горючий газ. Ці процеси надзвичайно складні й досі маловивчені. Спроби експериментально одержати нафту з різних речовин, які тривають майже 200 років, не увінчалися успіхом.

Родовища кам'яного вугілля, нафти і газу – це колосальна потенційна енергія, яка утворилася завдяки засвоєнню рослинами енергії Сонця. Ці родовища є головними енергетичними ресурсами для промислових підприємств, автомобільного транспорту та побутових потреб. Нині вони, головно, визначають економічний стан багатьох країн світу.

Біогеохімічна енергія живих речовин, особливо мікроорганізмів, відіграє важливу роль в утворенні ґрунту, гірських порід і мінералів. Зокрема, азотофіксувальні бактерії отримують молекули азоту N_2 з атмосфери і перетворюють їх в аміак NH_3, з якого рослини засвоюють азот. Це біогенний елемент, який сприяє підвищенню врожайності сільськогосподарських культур.

Надзвичайно важливе значення має ще й інша біогеохімічна енергія мікроорганізмів, під впливом якої відбувається постійний розклад відмерлих організмів і перетворення їх у різні гази [53]. Це своєрідні санітари Землі. Завдяки їм поверхня нашої планети має чистий і прекрасний вигляд.

1.7. Початок і вічність життя

Важливий науковий інтерес становлять роздуми В. Вернадського про початок і вічність життя. Ці питання цікавили людство з давніх-давен. Як зазначив учений, вирішення загадки життя як такого в науці не ставили, однак прагнення з'ясувати це в прихованій формі пронизує всю роботу природодослідників [29].

Загадка життя на Землі пов'язана з питаннями, чи воно мало початок де-небудь в історії нашої планети, чи існують якісь свідчення про зародження життя на Землі, чи могло воно виникнути з інших форм матерії та енергії, чи існує життя в космосі? У релігії життя пов'язане з духовним початком.

Видатний давньогрецький філософ і вчений Аристотель (384–322 рр. до н. е.) у світогляді про природу розділив усі наявні в ній тіла на живі і позбавлені життя –мертві, або тіла закостенілої матерії. Він дійшов висновку, що живе тіло виникає з такого ж живого тіла і розпадається на позбавлені життя тіла після смерті.

Італійський природодослідник і лікар Ф. Реді (1626–1698) на підставі вивчення процесу розмноження мух заперечив поширене в той час уявлення про можливість самозародження організмів. Він довів, що личинки мух розвиваються тільки з відкладених мухами яєць.

Німецький природодослідник і натурфілософ Л. Окен (1779–1851) також стверджував, що все живе походить від живого, і назвав це принципом Реді. Цей принцип В. Вернадський уважав першим науковим досягненням, яке дає змогу науково підійти до розгадки життя.

Ще за життя Ф. Реді у 1670-х роках голландський натураліст, основоположник наукової мікроскопії А. Левенгук (1632–1723) відкрив новий світ мікроскопічних організмів у великому роз-

маїтті. Він з'ясував, що ці дрібнесенькі організми утворюються біогенезом.

Зазначимо, що А. Левенгук займався торгівлею, у вільний час виготовляв оптичні стекла, а виготовлені лінзи вставляв у металеві оправи. Сконструйований ним мікроскоп давав збільшення у 150–300 разів. Під мікроскопом дослідник спостерігав і зарисовував сперматозоїди (1677), бактерії (1683), еритроцити, рослинні й тваринні клітини та ін. А. Левенгук стверджував, що сформований зародок уже міститься в сперматозоїді. Свої спостереження й описи, а їх було близько 300, надсилав у Лондонське наукове королівське товариство.

Різноманітні мікроорганізми, невидимі простим оком, він знаходив у воді, повітрі, землі, пилі, ґрунті, у випадку гниття і бродіння. А. Левенгук побачив, що вся природа проникнута найдрібнішим життям, яке існує всюди [А. Гайсіновіч, 1972].

У 1860-х роках принцип Реді ще більше ввійшов у науку завдяки вивченню клітини – елементарної системи, здатної до самостійного існування і самовідтворення.

Тоді вже з'ясували, що буд-яка клітина походить з подібної клітини. У міру вивчення клітини виявили, що вона має складну будову. Клітина є основою всього відомого нам тваринного і рослинного світу.

В. Вернадський, аналізуючи досягнення науки стосовно живої речовини, дійшов висновку, що факти не дають нам жодних даних щодо можливості утворення будь-якого організму, який існує на Землі, з неживої матерії. Усі до цього часу поставлені досліди синтезу живого з неживого не увінчалися успіхом. Живе не одержано з неживого. Проте ж учені вважають, що життя повинно було мати колись початок.

У XX ст. науковці зробили висновок, що "впродовж усіх геологічних віків на нашій Землі існувало життя... Сучасні організми безперервно пов'язані з організмами минулими"

[29, с. 135]. Сліди існування життя на Землі простежуються в давніх докембрійських утвореннях. У процесі метаморфізму відклади осадових порід змінилися до невпізнанності. Однак процеси звітрювання гірських порід з участю живих істот суттєво не змінилися з найдавніших часів.

Наші знання щодо космічних періодів історії Землі менш вірогідні, ніж знання про її геологічні періоди. Проте космічний період Землі – реальний факт. Не знаючи минулого Землі, ми не можемо науково вирішити й питання про появу на ній життя в космічні періоди сторії. Іншого часу для цього нема, оскільки в геологічних періодах зародження життя не було [29].

О. Виноградов [39] уважає, що перші найпростіші організми з'являлися у воді. За його припущенням, "життя найпростіших організмів виникло з численних і складних органічних сполук, що містилися вже в розчині океанічної води" [39, с.61].

У кам'яних метеоритах, особливо у так званих вуглистих хондритах, що містять графіт і бітумінозну речовину, виявлено серію складних органічних речовин – вуглеводні, жири, амінокислоти, порфірити та інші азотовмісні сполуки [39].

Водночас експериментальними дослідженнями з'ясовано, що внаслідок опромінення $\acute{\alpha}^-$, β^- і γ-променями та нейтронами, протонами й УФ-променями суміші речовин, які з'являються на поверхні Землі в ході вулканічних ексгаляцій, зокрема H_2O, NH_3, CH_4, CO_2, CO, H_2S, SO_2 та інших, утворюються всі ті органічні речовини, які були відкриті у вуглистих метеоритах [Виногр.,1966. Тез.докл.].

На підставі цього О. Виноградов дійшов висновку, що походження всіх названих вище складних органічних речовин у метеоритах має радіогенний або фотогенний характер, а не біогенний [39].

Учені висловлюють різні припущення щодо життя в космічні періоди земної історії, зокрема про те, що абіогенез міг

відбутися колись у земній історії, а потім життя передавалося від організму до організму звичайним способом – біогенезом. На думку науковців, можливо, колись існували особливі умови космічного періоду в історії Землі, за яких відбулося самовільне зародження життя, і більше вони не повторилися, або ж це був прояв волі Отця [29].

Є також уявлення, що біогенез не можна відтворити в наших лабораторіях, оскільки він нерозривно пов'язаний з геологічним часом, процесом дуже тривалим, неповторним і недосяжним у ході експериментальних досліджень, тобто вчені не можуть створити необхідний для цього час.

В. Вернадський, аналізуючи можливість космічного походження життя, писав: "Для нас стає зрозумілим, що життя є явище космічне, а не спеціально земне... Космічна речовина постійно в різних формах потрапляє на Землю і земне відходить у космічний простір… А життя в латентному стані – у спорах, насінні або цистах, може зберігатися невизначений час, можливо, і геологічні віки..." [29, с. 139]. Уявлення про вічність життя більше відповідає науковим фактам, ніж уявлення про абіогенез [29]. Ідея про початок життя пов'язана з ідеєю про початок світу. Ці ідеї давно ввійшли в науковий світогляд.

Нове у наукове вивчення явищ життя внесла нова наука – біогеохімія, основоположником якої є В. Вернадський. Згідно з його даними, "життя виявляється в безперервних у планетному масштабі закономірних міграціях атомів з біосфери в живу речовину, з одного боку, і, з іншого боку, у зворотних їхніх міграціях з живої речовини в біосферу. Жива речовина є сукупність живучих у біосфері організмів – живих природних тіл – і вивчається в планетному масштабі, тоді як окреме неподільне, на яке спрямована увага біолога, відходить на друге місце… Міграція хімічних елементів, що відповідає живій речовині біосфери, є величезним планетним процесом, зумовленим, головно, кос-

мічною енергією Сонця, яка будує і визначає геохімію біосфери і закономірність усіх, що відбуваються на ній, фізико-хімічних геологічних явищ" [35, с. 163].

У біогеохімії живий організм розглядають в атомному аспекті, впливі атомів живого організму на біосферу, тобто в зовсім іншому вираженні, ніж у біології.

Згідно з ученням В. Вернадського, існує різка матеріально-енергетична відмінність між живими і закостенілими природними тілами. Нема в біосфері процесів, де б ця відмінність щезла. "За наявності безперервного біогенного обміну атомів і енергії між живими і закостенілими природними тілами біосфери існує ціла прірва в їхній будові і властивостях.

Ця відмінність є науковий факт, точніше – наукове узагальнення. Наслідком із нього є заперечення можливості існування самовільного зародження живих організмів з закостенілих природних тіл в умовах сучасних і тих, що існували впродовж усього геологічного часу, тобто впродовж 2 мільярдів років" [35, с. 171].

Ще досі під впливом філософських, а не наукових даних, цього не усвідомлює багато вчених і поширює у філософській і популярній науковій літературі. Сотні років проводять досліди над абіогенезом, однак безрезультатно.

У біогеохімії відсутність переходу неживого у живе є емпіричним науковим узагальненням, а не гіпотезою.

В. Вернадський дійшов такого висновку: "Між живими і закостенілими природними тілами біосфери нема переходів – межа між ними впродовж усієї геологічної історії різка і ясна. Матеріально-енергетично, у своїй геометрії, живе природне тіло, живий організм відмінний від природного тіла закостенілого. Речовина біосфери складається з двох станів, матеріально енергетично різних – живого і закостенілого " [35, с. 172].

Учений наголосив, що жива речовина в біосфері матеріально мізерна, проте енергетично вона є в ній на першому місці. Саму біосферу В. Вернадський трактував як біокосне тіло.

"По суті, будь-який організм – це біокосне тіло. У ньому не все живе. Під час його харчування і дихання безперервно потрапляють у нього закостенілі тіла, які від нього зовсім невіддільні. Частково вони потрапляють у нього як сторонні тіла механічно, як тіла йому, по суті, не потрібні, або значення яких ми не розуміємо... Без них живого організму в біосфері нема" [35, с. 172].

В. Вернадський зазначив, що дощові черв'яки, або голотурії, постійно містять усередині свого тіла ґрунт або мул, з якими в їхньому організмі відбуваються численні біохімічні реакції. Ці організми в біосфері без такої сторонньої, здавалося, речовини жити не можуть. Переважна більшість природних вод, ґрунти, мул, болота є прикладом біокосних природних тіл.

Дуже характерна в будові біосфери її фізико-хімічна і геометрична різнорідність. Вона складається з живої речовини і речовини закостенілої, які впродовж усього геологічного часу різко розділені за генезисом і будовою.

Живі організми народжуються з живої речовини, утворюють з часом покоління, які виникають з таких же живих організмів, а не з якоїсь закостенілої матерії планети.

Між закостенілою і живою речовиною є, однак, безперервний зв'язок, який ніколи не припиняється. Він може бути виражений як безперервний біогенний потік атомів з живої речовини в закостенілу речовину біосфери, і навпаки. Цей біогенний потік атомів зумовлений живою речовиною. Він виражається в диханні, харчуванні, розмноженні.

У біосфері цей процес є головним чинником, який різко відрізняє її від усіх інших оболонок Землі.

Хоча жива речовина в біосфері становить одну–дві сотих відсотка за масою, проте її геологічна складова – найбільша, ви-

значає всі в ній процеси та розвиває величезну вільну енергію, створюючи головну геологічну силу в біосфері.

“Хімічний склад живих природних тіл створюється ними самими з навколишнього середовища, з якого вони харчуванням і диханням вибирають потрібні їм для життя і розмноження – для створення нових живих природних тіл – хімічні елементи” [35, с. 182].

Розділ 2

ГЕОХІМІЯ ОСАДОВОЇ ОБОЛОНКИ ЗЕМНОЇ КОРИ

Земна кора – тверда верхня оболонка Землі, обмежена зверху денною поверхнею суші і дном Світового океану, а знизу – поверхнею Мохоровичича, нижче якої є мантія. За будовою земна кора на материках і під океанами різна. Материкова земна кора складається з трьох шарів: осадового, гранітного і базальтового, а кора океанічного типу – лише з двох шарів: осадового і базальтового.

Осадова оболонка порід не суцільна. Вона виклинює на давніх щитах і на серединних океанічних хребтах. Середня потужність осадових порід (стратисфери) в геосинклінальних областях становить 11,3 км, в орогенних – 6,2 км, а на платформах – 2,5 км [92].

Середня потужність земної кори океанічного типу – 5 км. Місцями осадового шару під океанами нема, і тонкий шар осадів та океанічна вода залягають на мантії Землі.

Структура і хімічний склад земної кори тісно пов'язані з фізико-хімічними процесами, які відбуваються в мантії Землі.

Дно океанів – це рівнини з серединно-океанічними хребтами, підняттями і підводними горами, рифтовими долинами та вулканічними конусами [39].

2.1. Хімічний склад земної кори

Середній хімічний склад земної кори впродовж 40 років систематично вивчав американський хімік Ф. Кларк (1847–1931). Він зібрав близько 6 000 хімічних аналізів магматичних порід, виконаних найбільш кваліфікованими аналітиками різних країн світу. Оскільки магматичні породи становлять 95 % земної кори, а осадові породи є продуктами їхнього руйнування, то для визначення середнього вмісту хімічних елементів земної кори, на його думку, достатньо було проаналізувати магматичні породи. Ф. Кларк уважав, що кількість аналізів магматичних порід пропорційна до їхнього поширення в земній корі, потужність якої умовно прийняв за 16 км.

Ф. Кларк, використовуючи хімічний метод аналізу гірських порід, міг обчислити середній хімічний склад лише найбільш поширених елементів.

Середній вміст рідкісних і розсіяних елементів пізніше вивчали І. Фогт, В. Гольдшмідт, І. і В. Ноддакі, Г. Хевеші та ін.

Також середній вміст хімічних елементів земної кори досліджували В. Вернадський, О. Ферсман, О. Виноградов та ін. О. Ферсман [108] запропонував назвати середній вміст хімічних елементів кларками на честь американського хіміка Ф. Кларка, який зробив найбільший внесок у вивчення цієї проблеми.

Для визначення кларків хімічних елементів земної кори прийнято $^{1}/_{3}$ частину складу базальтів і $^{2}/_{3}$ частини складу гранітів, згідно з їхнім поширенням. З удосконаленням точності й чутливості аналітичних методів кларки хімічних елементів уточнюють. Тепер геологи користуються кларками хімічних елементів земної кори, уточненими О. Виноградовим у 1962 р. Вони наведені в табл. 1.

Для того, щоб краще уявити собі хімічний склад земної кори, В. Вернадський розділив їх на декади [53]. У табл. 2 ми

навели декади елементів за даними О. Виноградова (1962). Цей простий і оригінальний метод розподілу кларків засвідчує, що два хімічні елементи – кисень і силіцій – у сумі становлять 76,5 %, тобто понад ¾ маси земної кори. А дві наступні декади хімічних елементів – Al, Fe, Na, K, Ca, Mg та Ti, Mn – разом з O і Si становлять понад 99,5 % маси земної кори. На всі інші дуже цінні елементи припадає менше 0,5 % маси земної кори.

Якщо порівняти кларки хімічних елементів земної кори, тобто магматичних порід, з їхніми кларками осадових порід (глини, аргіліти) і ґрунту, то можна помітити, що осадові породи і ґрунти збагачені B, C, N, S, J, Se та деякими іншими елементами, а ґрунти – C, N, J.

Це пояснюють тим, що осадові утворення містять залишки органічних речовин, які збагачені зазначеними елементами. Живі організми здатні концентрувати для своїх потреб хімічні елементи з навколишнього середовища – морської води, гірських порід, ґрунту й атмосфери.

Таблиця 1

Кларки хімічних елементів у земній корі, осадових породах (глини, аргіліти) і ґрунтах, % (за даними О. Виноградова, 1962)

Елемент	Земна кора	Осадові породи (глини, аргіліти)	Ґрунти	Елемент	Земна кора	Осадові породи (глини, аргіліти)	Ґрунти
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
Li	$3{,}2–10^{-3}$	$6–10^{-3}$	$3–10^{-3}$	Pd	$1{,}3–10^{-6}$	–	–
Be	$3{,}8–10^{-4}$	$3–10^{-4}$	$6–10^{-4}$	Ag	$7–10^{-6}$	$1–10^{-5}$	(10^{-5})
B	$1{,}2–10^{-3}$	$1–10^{-2}$	$1–10^{-3}$	Cd	$1{,}3–10^{-5}$	$3–10^{-6}$	($1–10^{-5}$)
C	$2{,}3–10^{-2}$	1,0	2,0	In	$2{,}5–10^{-5}$	$5–10^{-6}$	–
N	$1{,}9–10^{-3}$	$6–10^{-2}$	0,1	Sn	$5{,}5–10^{-4}$	$1–10^{-3}$	($1–10^{-3}$)
O	47,0	52,8	49,0	Sb	$5–10^{-5}$	$2–10^{-4}$	–
F	$6{,}6–10^{-2}$	$5–10^{-2}$	$2–10^{-2}$	Te	$1–10^{-7}$	$1–10^{-6}$	–
Na	2,50	0,66	0,63	J	$4–10^{-5}$	$1–10^{-4}$	$5–10^{-4}$

Закінчення табл. 1

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
Mg	1,87	1,34	0,63	Cs	$3{,}7–10^{-4}$	$1{,}2–10^{-3}$	$(5–10^{-4})$
Al	8,05	10,45	7,13	Ba	$6{,}5–10^{-2}$	$8–10^{-2}$	$5–10^{-2}$
Si	29,5	23,8	33,0	La	$2{,}9–10^{-3}$	$4–10^{-3}$	$(4–10^{-3})$
P	$9{,}3–10^{-2}$	$7{,}7–10^{-2}$	$8–10^{-2}$	Ce	$7–10^{-3}$	$5–10^{-3}$	$(5–10^{-3})$
S	$4{,}7–10^{-2}$	0,3	$8{,}5–10^{-2}$	Pr	$9–10^{-4}$	$5–10^{-4}$	–
Cl	$1{,}7–10^{-2}$	$1{,}6–10^{-2}$	$1–10^{-2}$	Nd	$3{,}7–10^{-3}$	$2{,}3–10^{-3}$	–
K	2,50	2,28	1,36	Sm	$8–10^{-4}$	$6{,}5–10^{-4}$	–
Ca	2,96	2,53	1,37	Eu	$1{,}3–10^{-4}$	$1–10^{-4}$	–
Sc	$1–10^{-3}$	$1–10^{-3}$	$7–10^{-4}$	Gd	$8–10^{-4}$	$6{,}5–10^{-4}$	–
Ti	0,45	0,45	0,46	Tb	$4{,}3–10^{-4}$	$9–10^{-5}$	–
V	$9–10^{-3}$	$1{,}3–10^{-2}$	$1–10^{-2}$	Dy	$5–10^{-4}$	$4{,}5–10^{-4}$	–
Cr	$8{,}3–10^{-3}$	$1–10^{-2}$	$2–10^{-2}$	Ho	$1{,}7–10^{-4}$	$1–10^{-4}$	–
Mn	0,1	$6{,}7–10^{-2}$	$8{,}5–10^{-2}$	Er	$3{,}3–10^{-4}$	$2{,}5–10^{-4}$	–
Fe	4,65	3,33	3,8	Tm	$2{,}7–10^{-5}$	$2{,}5–10^{-5}$	–
Co	$1{,}8–10^{-3}$	$2–10^{-3}$	$8–10^{-4}$	Yb	$3{,}3–10^{-5}$	$3–10^{-4}$	–
Ni	$5{,}8–10^{-3}$	$9{,}5–10^{-3}$	$4–10^{-3}$	Lu	$8–10^{-5}$	$7–10^{-5}$	–
Cu	$4{,}7–10^{-3}$	$5{,}7–10^{-3}$	$2–10^{-3}$	Hf	$1–10^{-4}$	$6–10^{-4}$	$(6–10^{-4})$
Zn	$8{,}3–10^{-3}$	$8–10^{-3}$	$5–10^{-3}$	Ta	$2{,}5–10^{-4}$	$3{,}5–10^{-4}$	–
Ga	$1{,}9–10^{-3}$	$3–10^{-3}$	$3–10^{-3}$	W	$1{,}3–10^{-4}$	$2–10^{-4}$	–
Ge	$1{,}4–10^{-4}$	$2–10^{-4}$	(10^{-4})	Re	$7–10^{-8}$	–	–
As	$1{,}7–10^{-4}$	$6{,}6–10^{-4}$	$5–10^{-4}$	Au	$4{,}3–10^{-7}$	$1–10^{-7}$	–
Se	$5–10^{-6}$	$6–10^{-5}$	$1–10^{-6}$	Hg	$8{,}3–10^{-6}$	$4–10^{-5}$	$1–10^{-6}$
Br	$2{,}1–10^{-4}$	$6–10^{-4}$	$5–10^{-4}$	Tl	$1–10^{-4}$	$1–10^{-4}$	–
Rb	$1{,}5–10^{-2}$	$2–10^{-2}$	$1–10^{-2}$	Pb	$1{,}6–10^{-3}$	$2–10^{-3}$	$1–10^{-3}$
Sr	$3{,}4–10^{-2}$	$4{,}5–10^{-2}$	$3–10^{-2}$	Bi	$9–10^{-7}$	$1–10^{-6}$	–
Y	$2{,}9–10^{-3}$	$3–10^{-3}$	$5–10^{-3}$	Ra			$8–10^{-11}$
Zr	$1{,}7–10^{-2}$	$2–10^{-2}$	$3–10^{-2}$	Th	$1{,}3–10^{-3}$	$1{,}1–10^{-3}$	$6–10^{-4}$
Nb	$2–10^{-3}$	$2–10^{-2}$	–	U	$2{,}5–10^{-4}$	$3{,}2–10^{-4}$	$1–10^{-4}$
Mo	$1{,}1–10^{-4}$	$2–10^{-4}$	$2–10^{-4}$				

Таблиця 2

Розподіл кларків хімічних елементів земної кори на декади (за даними О. Виноградова, 1962)

Декада	Вміст у земній корі, %	Хімічні елементи
1	> 10	O=47,0 %, Si=29,5 %.
2	10–1	Al, Fe, Na, K, Ca, Mg
3	$1–1·10^{-1}$	Ti, Mn
4	$1·10^{-1}–1·10^{-2}$	C, F, P, S, Cl, Rb, Sr, Zr, Ba
5	$1·10^{-2}–1·10^{-3}$	Li, B, N, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Nb, La, Ce, Nd, Pb, Th
6	$1·10^{-3}–1·10^{-4}$	Be, Ge, As, Br, Mo, Sn, Cs, Pb, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Hf, Ta, W, Tl, U
7	$1·10^{-4}–1·10^{-5}$	Cd, In, Sb, I, Tm, Yb, Lu
8	$1·10^{-5}–1·10^{-6}$	Se, Pd, Ag, Hg
9	$1·10^{-6}–1·10^{-7}$	Te, Au, Bi

2.2. Хімічний склад організмів суші

У біосфері існує тісний зв'язок живих організмів з навколишнім середовищем, у якому вони проживають, тобто неживою (закостенілою) природою. Автотрофні організми здатні добувати з неживої природи хімічні елементи, які необхідні для їхньої життєдіяльності. Це стосується рослин і мікроорганізмів. Гетеротрофні організми одержують потрібні їм елементи з рослинності, питної води та інших гетеротрофних організмів.

Вивченню хімічного складу організмів великого значення надавав В. Вернадський та його учні й послідовники – О. Виноградов, В. Ковальський, Я. Самойлов та ін. Тепер про хімічний склад рослин, тварин і мікроорганізмів зібрано великий аналітичний матеріал. З'ясовано, що живі організми в середньому містять 70 % кисню, 18,0 % вуглецю, 10,5 % водню, які в сумі відповідають 98,5 % їхньої маси (табл. 3) [103, с. 321].

Переважна більшість кисню і водню міститься в живих організмах у складі води, а вуглець є головним елементом, з якого побудований весь органічний світ.

Дані щодо хімічного складу живої речовини мають важливе значення для вивчення біогеохімічних процесів, що відбуваються в біосфері, а також для з'ясування еволюції організмів та розшуків родовищ корисних копалин.

Як зазначив В. Вернадський, "морфологічна зміна повинна бути тісно пов'язана зі зміною хімічною, бо форма організму, як і форма будь-якого фізичного тіла, зумовлена, передусім, його внутрішньою хімічною будовою" [53, с. 488].

Хімічний склад організмів залежить і від середовища, у якому вони проживають. Щодо цього важливе значення мають результати визначення хімічного складу деяких груп організмів суші (табл. 4).

Як бачимо з табл. 4, вміст хімічних елементів у наземних рослинах, тваринах і бактеріях суттєво відрізняється. Значний науковий інтерес становлять і результати визначення вмісту хімічних елементів-домішок у викопному вугіллі [116].

Таблиця 3

Середній вміст хімічних елементів у живій речовині Землі, % (за О. Виноградовим) [103, с. 321]

Елемент	Вміст	Елемент	Вміст	Елемент	Вміст	Елемент	Вміст
O	70,0	S	$5\cdot10^{-2}$	B	$1\cdot10^{-3}$	Pb	$5\cdot10^{-5}$
C	18,0	Mg	$4\cdot10^{-2}$	Ti	$8\cdot10^{-4}$	As	$3\cdot10^{-5}$
H	10,5	Na	$2\cdot10^{-2}$	F	$5\cdot10^{-4}$	Co	$2\cdot10^{-5}$
Ca	0,5	Cl	$2\cdot10^{-2}$	Zn	$5\cdot10^{-4}$	Li	$1\cdot10^{-5}$
N	0,3	Fe	$1\cdot10^{-2}$	Rb	$5\cdot10^{-4}$	Mo	$1\cdot10^{-5}$
K	0,3	Al	$5\cdot10^{-3}$	Cu	$2\cdot10^{-4}$	Y	$1\cdot10^{-5}$
Si	0,2	Sr	$2\cdot10^{-3}$	Br	$1,5\cdot10^{-4}$	Cs	$1\cdot10^{-5}$
P	$7\cdot10^{-2}$	Mn	$1\cdot10^{-3}$	Ni	$5\cdot10^{-5}$	Se	$1\cdot10^{-6}$

Таблиця 4

Вміст хімічних елементів у наземних рослинах, тваринах і бактеріях (в % на суху речовину) [103, с. 323]

Елемент	Наземні рослини	Наземні тварини	Бактерії	Елемент	Наземні рослини	Наземні тварини	Бактерії
C	45,4	46,5	54,0	Cl	0,2	0,28	0,23
O	41,0	18,6	23,0	Si	0,02–0,5	0,012–0,6	$1{,}8\cdot10^{-2}$
N	3,0	10,0	9,6	Fe	$1{,}4\cdot10^{-2}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$2{,}5\cdot10^{-2}$
H	5,5	7,0	7,4	Cu	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$(3{,}7–12)\cdot10^{-3}$
Ca	1,8	0,02–8,5	0,51	Zn	$1\cdot10^{-2}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$(0{,}1–28)\cdot10^{-3}$
Mg	0,32	0,1	0,7	Sr	$2{,}6\cdot10^{-3}$	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$(0{,}27–30)\cdot10^{-3}$
Na	0,12	0,4	0,46	F	$(0{,}05\text{-}4)\cdot10^{-3}$	$(1{,}5–5)\cdot10^{-2}$	-
K	1,4	0,74	11,5	Br	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$0{,}6\cdot10^{-3}$	-
P	0,23	1,7–4,4	3,0	J	$4{,}2\cdot10^{-5}$	$4{,}3\cdot10^{-5}$	-
S	0,34	0,5	0,53	Mn	$6\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-5}$	$(3–7{,}5)\cdot10^{-3}$

Примітка: Хімічні елементи з дуже низьким вмістом тут не наведені.

2.3. Участь мікроорганізмів в утворенні осадових порід і мінералів

У наукових працях, присвячених біосфері Землі, В. Вернадський не раз наголошував, що живі істоти, особливо мікроорганізми, відіграють величезну роль в осадовому мінералоутворенні.

Про вплив мікроорганізмів на геологічні процеси зазначали й інші вчені. Зокрема, М. Андрусов (1897) уважав, що нагромадження сірки й залізних руд у метаморфізованих відкладах осадових порід пов'язане з діяльністю сірко- і залізобактерій.

У 1943 р. А. Вологдін описав у залізистих кварцитах Курської магнітної аномалії круглі тільця як залізобактерії. Проте ці дані науковці сприймали скептично. У 1960-х роках спочатку американські, а потім російські й австралійські вчені відкрили й описали викопні мікроорганізми в кременях з докембрійських порід. Тоді вважали, що скременіння бактерій – унікальне явище. Серед мікроорганізмів були ціанобактерії (синьо-зелені водорості) [91].

Значний прорив у вивченні мікроорганізмів у давніх осадових утвореннях відбувся завдяки застосуванню для їхнього дослідження сканувального електронного мікроскопа. У підсумку з'ясовано, що давні фосфорити і збагачені вуглеводневою речовиною породи (чорні сланці, бітумінозні утворення) часто переповнені скам'янілими мікроорганізмами – ціанобактеріями (рис. 1). Найбільше здивував учених високий ступінь збереженості ціанобактерій у джеспілітах і глинистих сланцях протерозойського віку та в кембрійських фосфоритах [90, 91].

Експериментальними дослідженнями виявлено, що сучасні ціанобактерії осаджують із розчинів карбонати, фосфати і фосилізуються (кам'яніють). Цим і зумовлена їхня збереженість у породах [104].

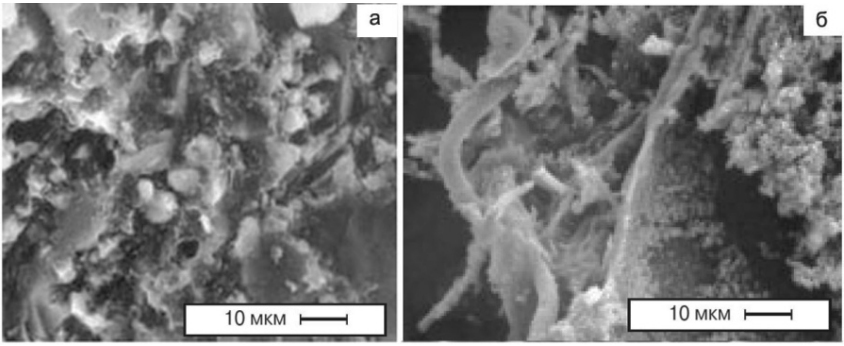


Рис. 1. Ціанобактерії у протерозойський джеспілітах (а) та кембрійських фосфоритах (б), за [91].

Останніми десятиріччями дослідження викопних мікроорганізмів в осадових утвореннях набуло широкого розмаху в багатьох країнах світу. З'явився навіть новий напрям у палеонтології – бактеріальна палеонтологія [91].

2.3.1. Вапняки

У процесі вивчення стратиграфічного розрізу верхньокрейдових відкладів у північно-східній околиці с. Трудолюбівка Гірського Криму (Бахчисарайський р-н) необхідно було з'ясувати, чи покриті пелітоморфні вапняки верхнього турону подібними вапняками коньякського ярусу. Для цього за допомогою сканувального електронного мікроскопа IEOL–T220A ми вивчали мікроструктуру вапняків [17]. Досліджено три зразки вапняків: один з вершини г. Кремінна, верхньотуронський вік якого не викликав сумніву, і два з околиці с. Трудолюбівка, де могли бути вапняки коньякського віку. У всіх трьох зразках пелітоморфних вапняків простежено коколіти і зернисті агрегати та кристалики кальциту, які подібні між собою (рис. 2).

Хоча питання про наявність вапняків коньякського ярусу нам не вдалося вирішити, зате з'ясовано, що ці вапняки біогенного походження.

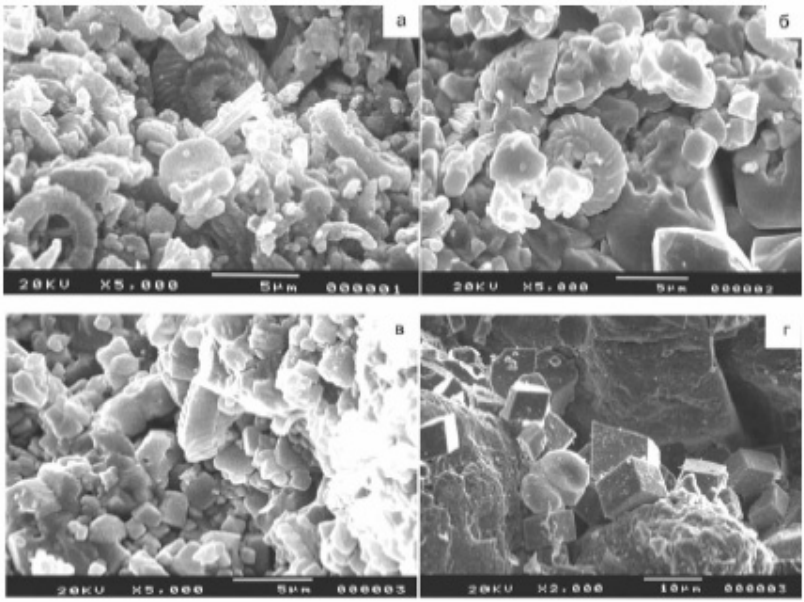


Рис. 2. Коколіти у вапняках:
а — турону; *б*, *в* — турону—коньяку (?); *г* — кристали кальциту у вапняках турону—коньяку (?).

2.3.2. Глауконіт

В "Очерках геохимии" В. Вернадський так описав формування глауконіту: "Його утворення, без сумніву, пов'язане з життям, проте характер впливу життя точно не з'ясовано. Вплив живої речовини на утворення зерен глауконіту виявлений не тільки у факті скупчення їх серед залишків мікроорганізмів (як, наприклад, черепашки фораменіфер, голки губок, екскременти, завжди багаті життям, тощо) і в утворенні цих зерен у місцях, багатих на життя, а також у їхній будові... Зерна глауконіту містять губчасту масу органічної речовини..." [33, с. 163]. Учений

зазначив, що вплив живої речовини в цих процесах, очевидно, дуже складний.

Про біогеохімічне походження шаруватих силікатів глауконіт-ілітового складу у відкладах кембрію Північного Верхоняння йдеться у праці А. Гептнера зі співавт. [45]. Автори зазначили, що Al-глауконіт у ядрах ханцелорій (губок) сформувався внаслідок перетворення первинного силікатного матеріалу за активною участю мікроорганізмів. У ході електронно-мікроскопічного вивчення Al-глауконіту автори виявили низку біоморфних наноструктур, які беруть участь у будові ядер шипів ханцелорій. Зокрема, на відколі зелених глобулярних утворень добре видно типову для глауконіту наноструктуру – чудернацьки зігнуті найтонші луски (або пелюстки) з рівними, іноді закругленими краями. Така наноструктура зберігається на всій площі відколу: добре видно агрегати лусочок, зібраних у пучки, що нагадують качани капусти, віяла й інші утворення. Дослідники припускають, що за життя ханцелорій порожнини їхніх шипів були заповнені органічною тканиною, а після загибелі вона стала, імовірно, сприятливим субстратом для розвитку мікроорганізмів.

Ми досліджували мікроструктуру глауконіту з палеогенових відкладів Гірського Криму межиріччя Бодраку і Качі на сканувальному електронному мікроскопі [18]. Як бачимо з одержаних фотографій (рис. 3, 4), мікроструктура глауконіту пориста. Вона складається з численних різних за формою мікрокристалів, між якими є мікропорожнини. З поверхні зерен глауконіту структура сітчаста, волокнистоподібна, а внутрішня – пластинчаста, пластівцеподібна та короткостовпчаста, сітчаста. Зазначимо, що за формою пластинчаста мікроструктура кримського глауконіту-11, відібраного на контакті мергелів танетського і глин іпрського ярусів та мікроструктура глауконіту-17, що залягає на контакті мергелів маастрихту і пісковиків дату, поді-

бні до структури глауконіту з осадових порід інших регіонів (рис. 5) [121].

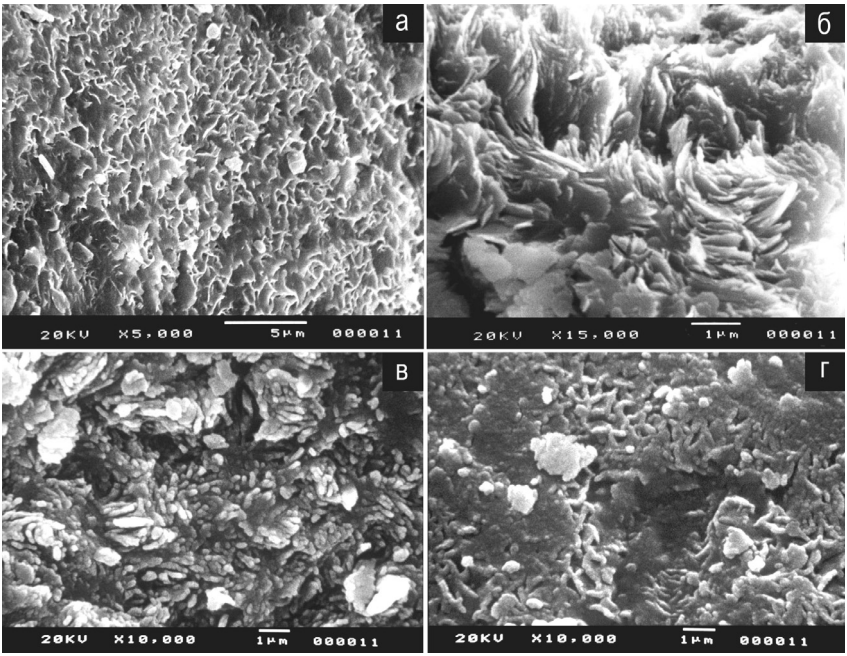


Рис. 3. Мікроструктура глауконіту-11 під сканувальним електронним мікроскопом:
а — поверхнева; б—г — внутрішня: б — пластинчаста, пластівцеподібна, в — короткостовпчаста, г — сітчаста.

А. Цимбальникова зі співавт. [111] вивчала форму частинок глауконіту за допомогою електронного мікроскопа УЕМ-7 методом суспензії. Вона виділила три основні форми кристалітів: планкоподібні, або стрічкові, тонкоплитчасті, або пелюсткові, і тонколускуваті, або пластівцеподібні.

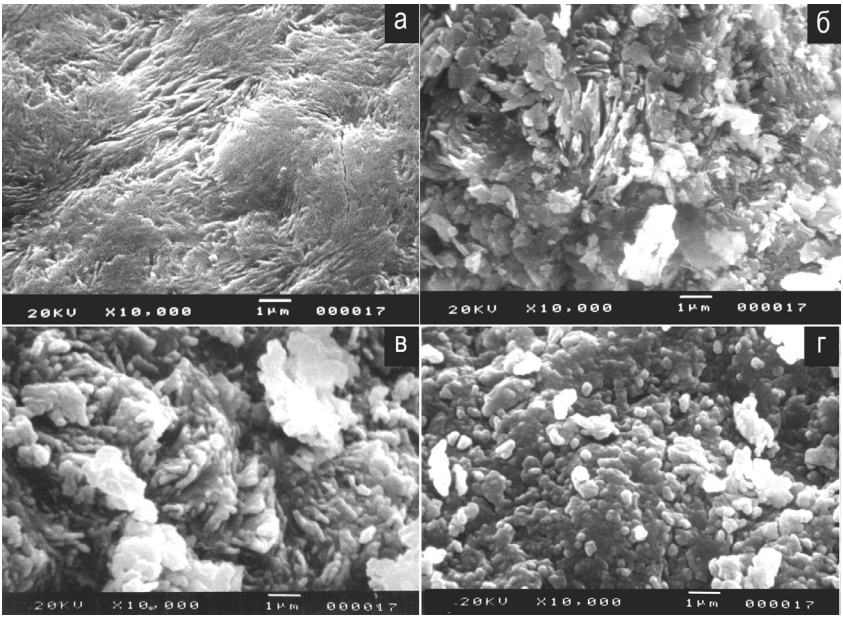


Рис. 4. Мікроструктура глауконіту-17 під сканувальним електронним мікроскопом:

а — поверхнева; б—г — внутрішня: б — пластинчаста, в, г — короткостовпчаста.

Чималий інтерес становлять результати вивчення структурних особливостей і умов утворення глауконіту [73, 107] та його застосування як сорбенту радіонуклідів. Зокрема, Ю. Козуб зі співавт. [57] вивчав сорбцію радіоактивних ізотопів ^{90}Sr та ^{137}Cs зі штучно підготовлених розчинів глауконітом, що містився в незбагачених глауконітовмісних породах Поділля. Дослідники з'ясували, що поглинання ^{137}Cs активніше, ніж ^{90}Sr і в разі десорбції ^{137}Cs майже не вимивається. На їхню думку, радіоактивний ізотоп цезію фіксується в міжшарових проміжках глауконіту і супутніх мінералів.

Детальніше поглинання зазначених радіонуклідів із водних розчинів мономінеральними фракціями глауконіту розміром 0,50–0,05 і 0,05–0,01 мм (сеноманські відклади Середнього Придністер'я) вивчала У. Феношин зі співавт. [106]. З'ясовано, що різні за розміром фракції глауконіту за ефективністю очищення розчинів, забруднених ^{90}Sr і ^{137}Cs, практично не відрізняються. Більша частина сорбованого глауконітом ^{90}Sr піддається десорбції, тобто міститься в мінералі в іонно-обмінній формі, а третина – у необмінній. Автори також висловили припущення, що ^{90}Sr перебуває в міжшаровому просторі глауконіту. Ступінь десорбції ^{137}Cs значно нижчий. Причину цього явища дослідники не з'ясували [106].

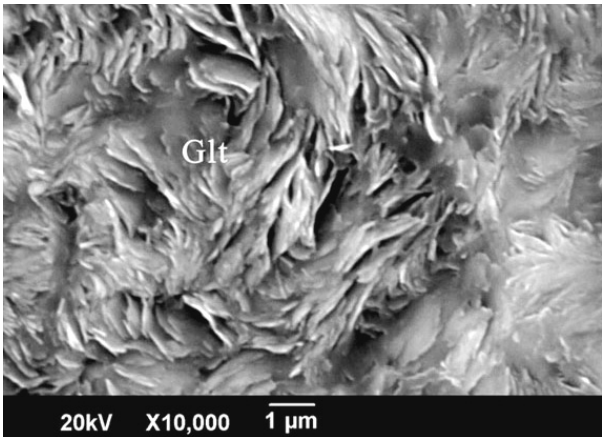


Рис. 5. Мікроструктура глауконіту, за [121].

Тепер на підставі наших досліджень мікроструктури глауконіту з'ясовано, що крупні катіони цезію входять не у міжшарові позиції глауконіту, а у мікропорожнини, що є між кристалітами глауконіту, міцно в них утримуються й практично не вимиваються.

2.3.3. Фосфорити У тісній парагенетичній асоціації з глауконітом на контактах піщанистих мергелів верхнього маастрихту і вапняковистих пісковиків дату та мергелів танету і глауконітових глин іпру на правобережжі р. Бодрак у північно-східній околиці смт Скалисте і печерного поселення Бакли містяться фосфорити [16].

Вони разом з глауконітом залягають на розмитих поверхнях підстильних порід у вигляді жовен чорного, рідше оранжевого кольору. Їхня форма округла, видовжена, інколи неправильна. Поверхня жовен нерівна, горбиста, деколи гладка, іноді містить численні ямки округлої форми. Очевидно, дрібні округлі ямки – це сліди виділення газів у процесі біогенного фосфатоутворення. Часто трапляються жовна фосфоритів, чорна поверхня яких пронизана численними тонкими ниткоподібними, хаотично розміщеними утвореннями фосфату світло-сірого кольору (рис. 6).

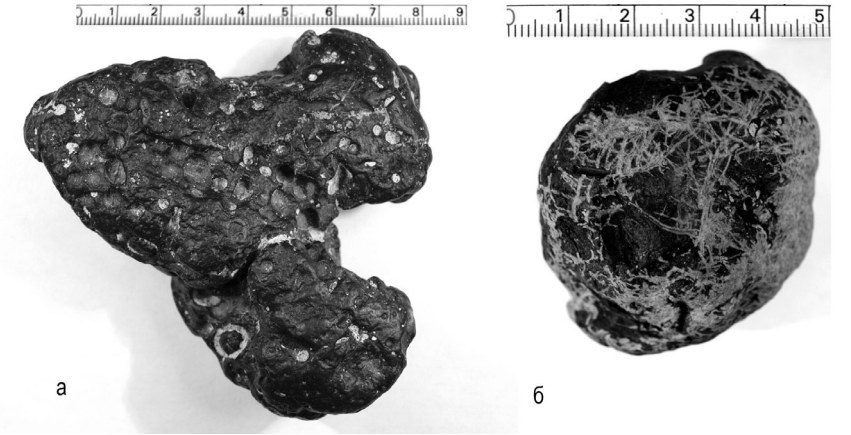


Рис. 6. Жовна фосфоритів.

На поперечному зламі жовен чорного фосфориту добре видно, що їхня зовнішня поверхня має тонку облямівку чорного кольору, а середня частина неоднорідна і представлена карбо-

натною піщано-глинистою породою, серед якої спостерігають скупчення фосфориту коричневого кольору (рис. 7, *а*). Характерною особливістю оранжевого фосфориту є те, що на його поперечному розрізі простежуються тонкі видовжені пори і більші порожнини (капіляри), характерні для викопних залишків рослин (див. рис. 8, *б*).

Рис. 7. Поперечні сколи чорного (*а*) і оранжевого (*б*, × 36) фосфоритів.

На підставі рентгенівського аналізу з'ясовано, що фосфорити чорного, оранжевого і світло-сірого кольору представлені карбонатфторапатитом [16].

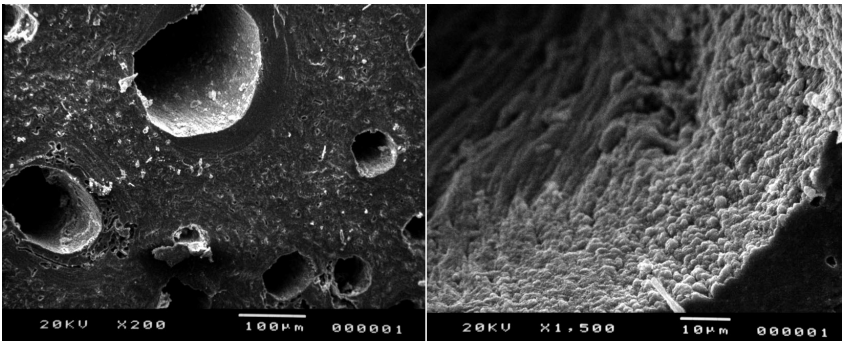


Рис. 8. Мікроструктура поверхні оранжевого фосфориту.

Мікроструктурні особливості кримських фосфоритів вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа [16]. Для розшифрування мікроструктур досліджуваних фосфоритів використовували атласи фотографій мікроструктур океанських фосфоритів Г. Батуріна, В. Дубінчука [4] і Ю. Міртова, Ю. Заніна, Н. Красильнікової [69].

На електронно-мікроскопічних фотографіях кримських фосфоритів відображені фосфатизовані добре збережені форми коколітофоридів (рис. 9, 10), сітчасті бактеріальні утворення (рис. 11),розрізнені коколіти в порожнині більшого організму (рис. 12) і фрагменти губок (рис. 13).

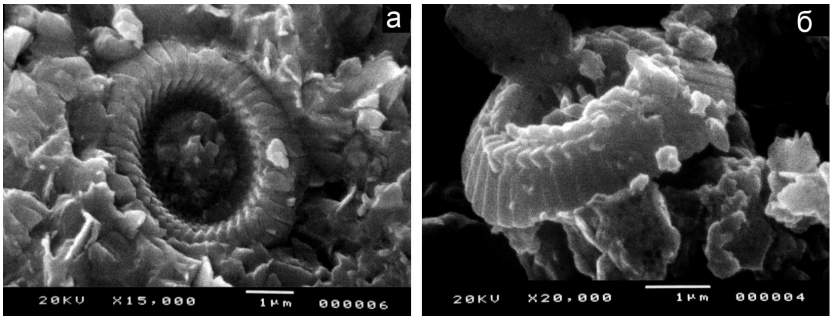


Рис. 9. Коколітофориди в чорному (*а*) і світло-сірому (*б*) фосфоритах.

Бактеріоморфні утворення в гладких і зернистих виділеннях фосфоритів описувало багато дослідників [3, 4, 50, 97, 98, 114]. Зокрема, Ю. Занін зі співавт. [50] вивчав бактеріоморфні утворення у фосфоритах Східноєвропейської платформи, Марокко, Колумбії і Флориди. У фосфоритах Єгор'євського і Палпінського родовищ Східноєвропейської платформи науковці поряд з коколітоподібними формами виявили паличкоподібні, а також сітчасті й ниткоподібні утворення та коколіти у вигляді розрізнених індивідів розміром 1,0–3,5 мкм у порожнинах

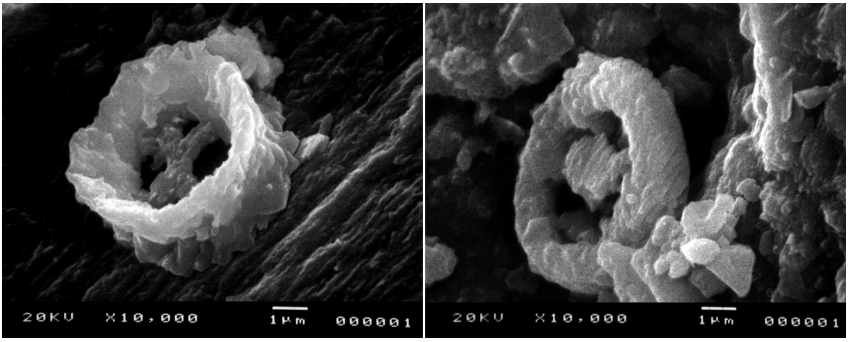


Рис. 10. Коколітофориди в оранжевому фосфориті.

мушель більших організмів. Подібні утворення є у фосфоритах Криму (див. рис. 12).

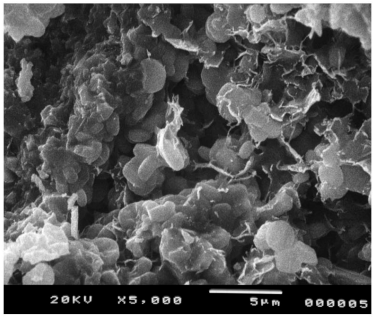


Рис. 11. Дрібнозерниста мікроструктура й сітчасті утворення в чорному фосфориті.

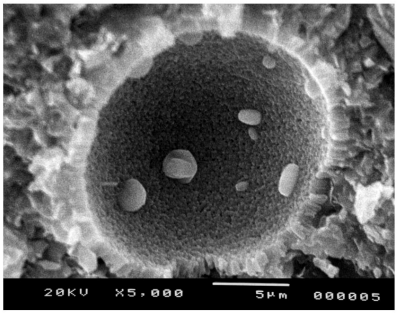


Рис. 12. Розрізнені коколіти в порожнині більшого організму.

Зазначимо, що бактеріальні виділення у вигляді правильних коколітоподібних форм визначив А. Сеньковський [97] у фосфоритах з альб-сеноманських відкладів Волино-Поділля і Передкарпаття.

Коколітофориди – це своєрідні нанопланктонні одноклітинні організми, оболонка яких у вапняках покрита різними за формою і розмірами утвореннями кальциту, а у фосфоритах – фосфатами. Такі утворення названі коколітами.

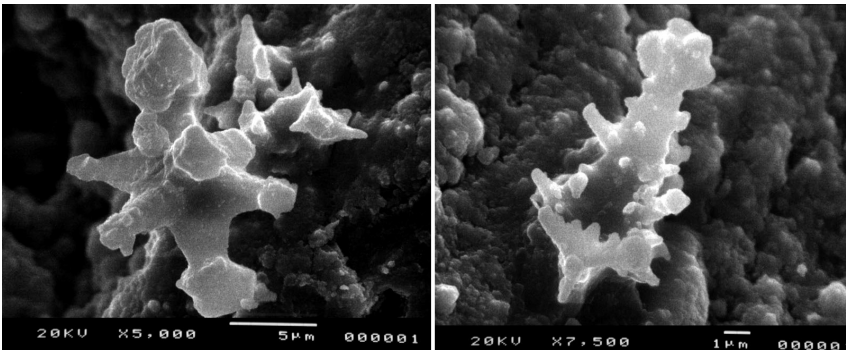


Рис. 13. Фрагменти губок.

Розмір сучасних коколітофоридів коливається від 0,25 до 30,0 мкм. Вони поширені у водах морів і океанів від поверхні до глибини 150 м. У викопному стані коколіти утворюють потужні товщі вапняків і мергелів.

За даними Н. Шабаніної зі співавт. [114], у середньоеоценовій фосфоритоносній формації Центральних Кизилкумів залишки коколітів наявні постійно. Вони порівняно легко піддаються перекристалізації й у вапняках перетворюються в ромбоедричні кристалики кальциту, а у фосфоритах зазнають фосфатизації. У фосфоритах неогену з Флориди виявлено скупчення кристаликів апатиту розміром близько 1 мкм [50].

У кримських фосфоритах також трапляються скупчення мікрокристаликів апатиту (рис. 14), а місцями – добре огранені таблитчасті кристали (див. рис. 15).

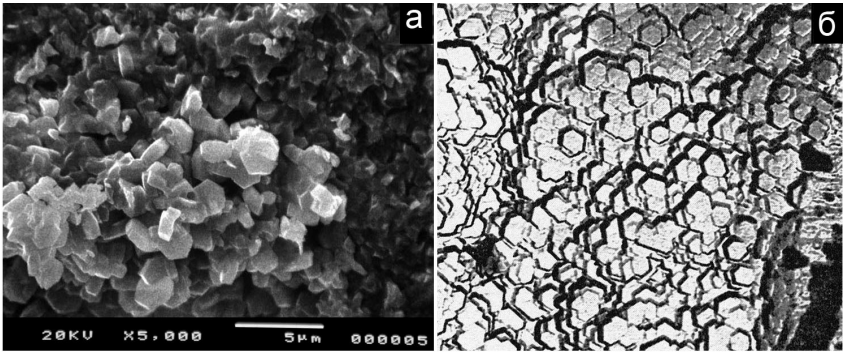


Рис. 14. Мікроструктура фосфориту з еоценових відкладів Криму (*а*) і неогенових відкладів з банки Агульянс (*б*) [3].

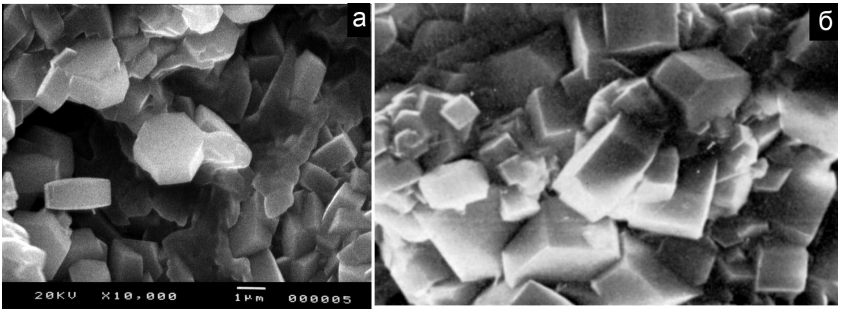


Рис. 15. Таблитчасті кристали апатиту в чорному фосфориті з еоценових відкладів Криму (*а*) і короткопризматичні кристали апатиту з підводних гір Тихого океану (*б*) [4].

Для вивчення умов утворення фосфоритів необхідно перш за все з'ясувати питання про джерела фосфору і способи його акумуляції.

Г. Батурін [3] на підставі дослідження генезису фосфоритів Світового океану дійшов висновку, що осадження фосфориту на

дно басейну відбувається в областях апвелінгу не хімічним способом, а внаслідок його біогенної акумуляції. У процесі мінералізації біогенних решток утворюються фосфорити.

Підтікання глибинних вод у прибережні зони шельфу забезпечує пишний розвиток організмів. Відомо, що фосфор – один з найважливіших біогенних елементів, необхідних для життєдіяльності організмів.

У морські басейни фосфор надходить частково в складі водних розчинів із континентів і, головно, з надр Землі в процесі вулканізму і після вулканічної гідротермальної діяльності. Вміст фосфору в термальних водах коливається в дуже широких межах – від слідів до 11 г/л [3, 25].

Живі організми для потреб здатні концентрувати фосфор з морської води в тисячі–десятки тисяч разів. Наприклад, у морських водоростях вміст фосфору становить 350 мг на 100 г сухої речовини (0,35 %), а в морській воді – $7 \cdot 10^{-6}$ % [103]. Звідси неважко розрахувати, що коефіцієнт концентрації, або коефіцієнт біогенної акумуляції, фосфору дорівнює 50 000. Отже, морські водорості здатні концентрувати з морської води фосфор у 50 000 разів. У цьому полягає надзвичайна сила живого.

З морської води живі організми концентрують також багато інших елементів, у тому числі фтор. Середній вміст фтору у морській воді – $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ %. Підвищений його вміст теж пов’язаний з підводними гідротермальними процесами. Тому не дивно, що фосфати в складі фосфоритів з осадових порід, у тому числі з палеогенових відкладів Криму, представлені карбонатфторапатитом.

Н. Тіхомірова, В. Орленський [104] у лабораторних умовах досліджували фосфатонагромадження ціанобактеріями (синьозеленими водоростями). Унаслідок експериментальних досліджень з’ясовано, що вже через 2 год водорості акумулюють фосфор з водних розчинів. Довкола водоростевих ниток по-

чинають утворюватися добре виражені фосфатні оболонки з глобул, які щільно прилягають одна до одної. Рентгенівським аналізом у них виявлено прихованокристалічний фосфат групи апатиту.

Може виникнути питання: чому фосфорити трапляються не в усьому розрізі відкладів осадових порід, а лише в окремих його частинах? Немає сумніву в тому, що це пов'язано з підводним вулканізмом і гідротермальною діяльністю. Як уже зазначено, у гірській частині Криму досліджувані фосфорити розміщені на контактах верхньомаастрихтських піщанистих мергелів і вапняковистих пісковиків дату та мергелів танету і глауконітових глин іпру. В обох випадках вони залягають на нерівних розмитих поверхнях підстильних порід. Розмивання карбонатних порід пояснюють впливом морської води, збагаченої вуглекислим газом. Під дією CO_2 кальцит переходить у бікарбонат кальцію, розчиняється і виноситься з місця залягання [46]. Підвищений вміст вуглекислого газу в морській воді також пов'язаний з гідротермами. Характерно, що всюди на поверхнях розмиву карбонатних порід є скупчення глауконіту [20]. А він не може утворюватися з морської води, оскільки вміст силіцію – лише $3 \cdot 10^{-4}$ %, а заліза й алюмінію ще нижчий – $1 \cdot 10^{-6}$ % [103]. Нашими дослідженнями з'ясовано, що в глинистих відкладах Гірського Криму глауконіт перебуває в парагенетичній асоціації зі смектитами. Їхнє утворення також пов'язане з гальміролізом пірокластичного матеріалу і гідротермальними розчинами [24, 107].

Оскільки гідротерми мають підвищений вміст фосфору, то це сприяє бурхливому розвитку нанопланктону. У процесі розкладу решток нанопланктону і діяльності мікроорганізмів відбувалося виділення фосфору й утворення фосфоритів.

Отже, основним джерелом фосфору у відкладах осадових порід є гідротерми, які надходили у шельфові зони морських басейнів з глибин Землі. В умовах підвищеного вмісту фосфо-

ру у морській воді відбувався швидкий розвиток нанопланктону, який концентрував фосфор. Унаслідок відмирання організмів і їхньої мінералізації виділявся фосфор й утворювалися фосфорити. Рудопрояви фосфоритів у палеогенових відкладах Гірського Криму разом з глауконітом, що перебуває в парагенетичній асоціації, можна використати як комплексне мінеральне добриво для місцевих потреб.

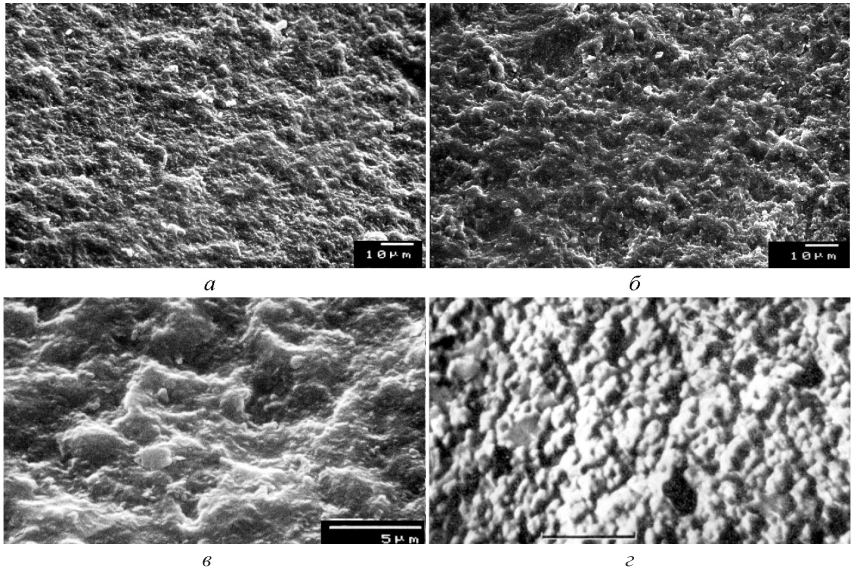
2.3.4. Кремені

У мергелях і вапняках верхньої крейди та палеогену, поширених на північному схилі Кримських гір, трапляються кремені у вигляді тонких прошарків, конкрецій і губкових горизонтів. За даними рентгенівського аналізу, вони представлені халцедоном, місцями з домішками низькотемпературного кристобаліту і кальциту [19, 117].

Важливу інформацію щодо мінерального складу і генезису кримських кременів одержано на підставі вивчення їхньої мікроструктури на сканувальному електронному мікроскопі. Під електронним мікроскопом простежується мікрогорбиста поверхня кременів (рис. 16), характерна для халцедонових і кристобаліт-халцедонових порід [109]. У мікропорожнинах кременів іноді є натічні утворення сферичної форми, імовірно, опалу, представлені тонкими пластівцеподібними індивідами, розміщеними хаотично (рис. 17). Крім опалу, у деяких порожнинах кременів наявні цеоліти групи гейландиту таблитчастого, ізометричного й видовженого, планкоподібного обрису (рис. 18). Їхня морфологія подібна до кристалів гейландиту, описаних у [124].

Мінеральний склад кримських кременів подібний до складу опок, поширених у карбонатних породах у басейнах Дону, Волги, Емби [109]. У карбонатних породах є також домішки монтморилоніту і глауконіту [72]. Наголосимо, що значний вміст монтморилоніту з домішками цеоліту групи гейландиту

та глауконіту виявлено також у досліджуваних мергелях і вапняках Кримських гір [24].



а *б* *в* *г*

Рис. 16. Мікрогорбиста поверхня кременів:
а — з прошарку в мергелях сеноману, взірець 2/1; б — із губкового горизонту в мергелях танету, взірець 4; в — конкреції у вапняках турону, взірець 2; г — мікрогорбистий тип поверхні фтаніту (Північні Мугоджари, Росія) [109].

Для з'ясування умов утворення кременів значний інтерес становить вивчення в них реліктів нанопланктону. Раніше вважали [96], що в осадових породах кремені утворюються хемогенним осадженням SiO_2 з морської води. Проте відомо, що в морській воді вміст силіцію низький і становить 3 мг/л, а для хемогенного осадження кремнезему необхідно, щоб його концентрація залежно від pH середовища досягала 100–120 мг/л. Тому утворення кременів хемогенним способом можливе лише

в місцях, безпосередньо близьких до джерел надходження в морські басейни гідротермальних розчинів.

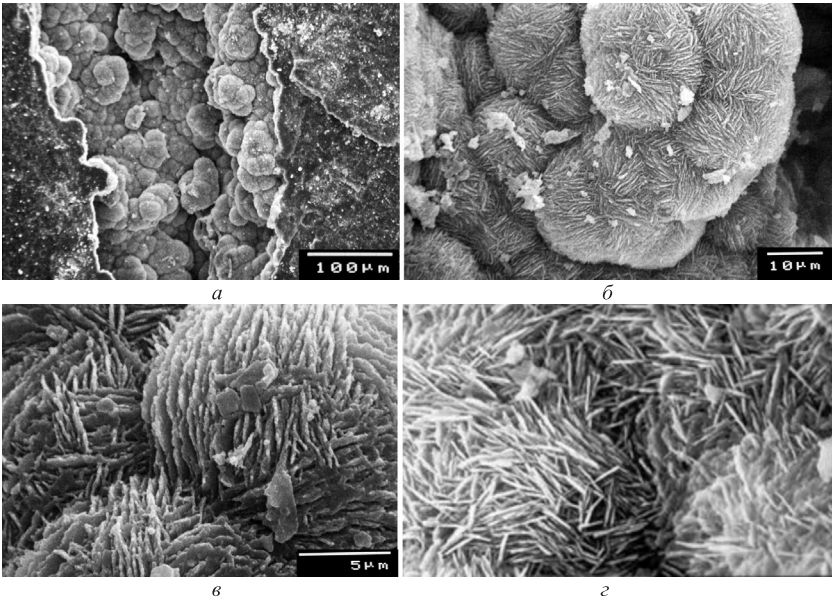


Рис. 17. Опал у порожнині кременю:
а—в — у конкреції, взірець 2/2; *г* — мікрофотографія опалу, за [120, 127].

Найпростіші кремнієві організми – діатомові водорості, радіолярії і спонголіти (кремнієві губки) – здатні концентрувати кремній з морської води в сотні–тисячі разів. Тому більшість дослідників уважає, що силіцити, поширені в карбонатних породах, утворюються з решток кремнієвих організмів [48, 66, 72, 96, 100, 109]. Після відмирання їхні залишки осідають на дно морського басейну. У процесі перетворення осаду в породу на стадії діагенезу органічні структури руйнуються, і в кременистих породах трапляються, звичайно, лише їхні релікти.

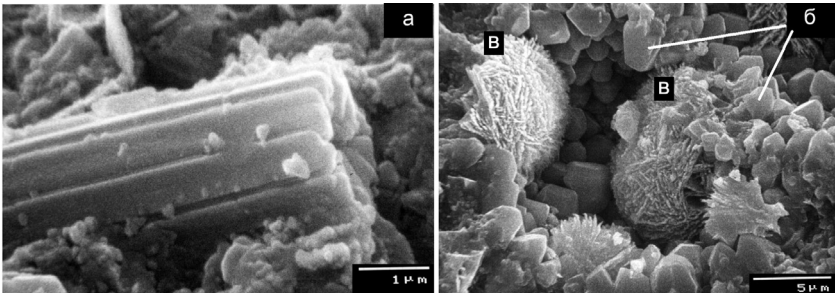
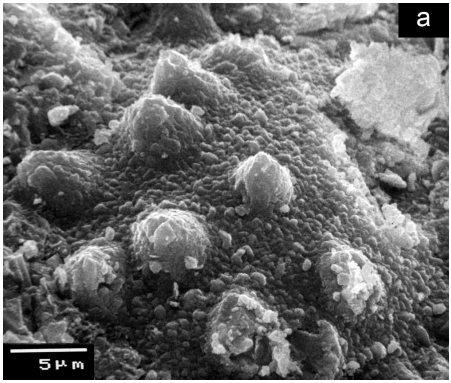


Рис. 18. Цеоліти в порожнинах кременю з губкового горизонту, взірець 3:

а — видовженої, планкоподібної форми; *б* — ізометрично-таблитчастої форми (гейландит); *в* — цеоліт сферичної форми (не визначений).

У взірцях кримських кременів виявлено фрагменти кремнієвих губок (рис. 19), діатомових водоростей, радіолярій, а також коколіти.



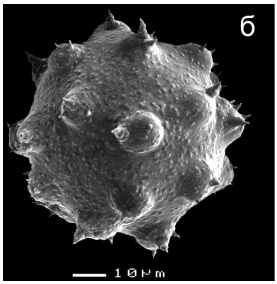


Рис. 19. Кремнієві губки:

а — фрагмент з губкового горизонту, взірець 3; *б* — мікрофотографія, за [122, 126].

Зазначимо, що кремнієві губки – безхребетні найпримітивніші тварини з багатоклітинних. Вони мають форму бокала або циліндра, прикріпленого основою до субстрату, а на вільному

кінці міститься широкий отвір – гирло (вічко). Уся поверхня губки пронизана численними порами. Скелет покритий голками або спікулами, що складаються з кремнезему або кальциту, рідше представлений волокнами з органічної речовини – спонгіну (рис. 20, 21).

Із сучасних губок відомо близько 5 000 видів. Переважно води морські, ведуть сидячий нерухомий спосіб життя і поширені від прибережної зони до глибини 8 000–8 500 м. Іноді губки утворюють колонії різної форми розміром від декількох до 1,5 мм і більше. Найдавніші викопні рештки губок – голки – знайдені у відкладах докембрійських порід. Скелети губок формують губкові шари. Осадові породи, збагачені спікулами кремнієвих губок, називають спонголітами.

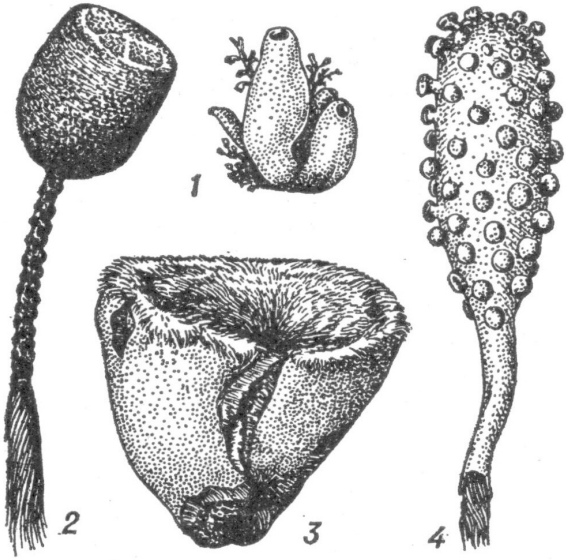


Рис. 20. Представники основних груп губок:
1 — вапняковиста; 2 — шестипроменева; 3 — чотирипроменева;
4 — кремнерогова [58].

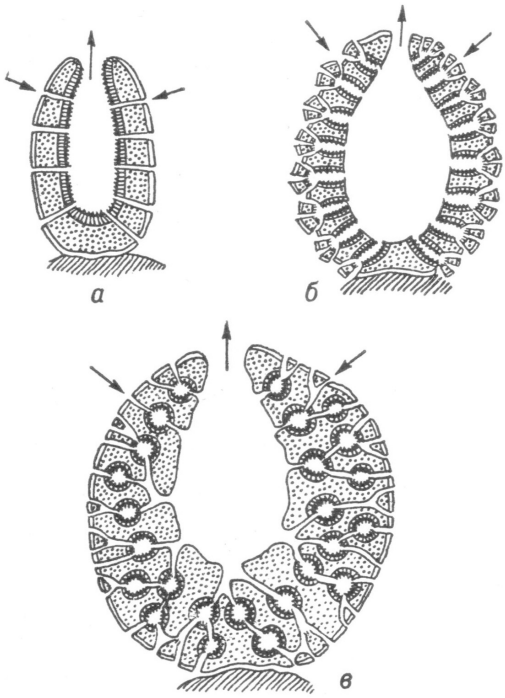


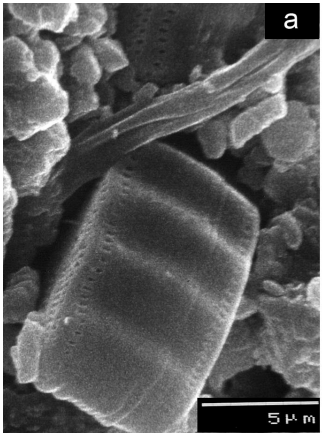
Рис. 21. Різні типи будови губок:
а — аскон; б — сикон; в — лейкон; стрілки показують напрям течії води [58].

Викопні діатомові водорості, радіолярії і коколіти з кременів верхньокрейдових відкладів Гірського Криму зображено на рис. 22–24.

У викопному стані діатомеї відомі з юрського періоду, а радіолярії – з докембрію у відкладах осадових порід [79, 80]. Радіоляровий мул складається з опалу, глинистих мінералів, вулканогенного матеріалу, гідроокисів заліза, манґану, іноді цеолітів.

Заслуговує на увагу той факт, що кремені у вигляді тонких прошарків і конкрецій поширені не по всьому стратигра-

фічному розрізу карбонатних порід Криму та інших регіонів, а трапляються в окремих його частинах. Складається враження, що більш-менш активний розвиток кремнієвих організмів відбувався тільки в окремих інтервалах геологічного часу, коли в морській воді був підвищений вміст кремнію. А це могло бути пов'язане з проявом вулканізму або з надходженням у морський басейн по конседиментаційних розломах гідротермальних розчинів. С. Смірнов зі співавт. [100] заперечив вплив вулканічної діяльності на розвиток кремнієвих організмів, оскільки на час формування карбонатних відкладів у досліджуваному ним регіоні не було проявів вулканічної діяльності.



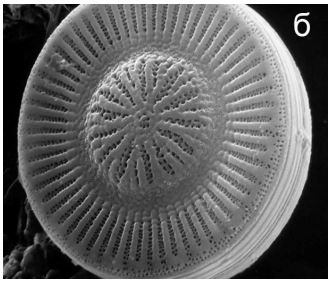
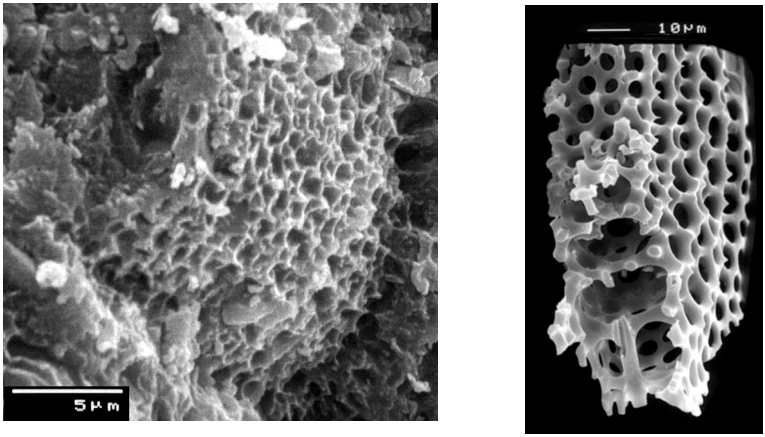


Рис. 22. Фрагмент діатомеї:
а — із прошарку кременя в мергелях сеноману, взірець 1,
б — мікрофотографія діатомеї, за [123].

Проте зазначимо, що в цьому районі не обов'язково повинен бути вулканізм під час нагромадження осадів у морському седиментаційному басейні. Тонкий пірокластичний матеріал (вулканічний попіл) може переноситися повітрям на сотні–тисячі кілометрів. Потрапляючи в морський басейн, вулканічний попіл зазнає гальміролізу з утворенням розчинних комплексних сполук кремнію, які легко доступні для засвоєння організмами.



а *б*

Рис. 23. Фрагменти радіолярій:
а — з губкового горизонту в мергелях маастрихту, взірець 3;
б — мікрофотографія радіолярії, за [125].

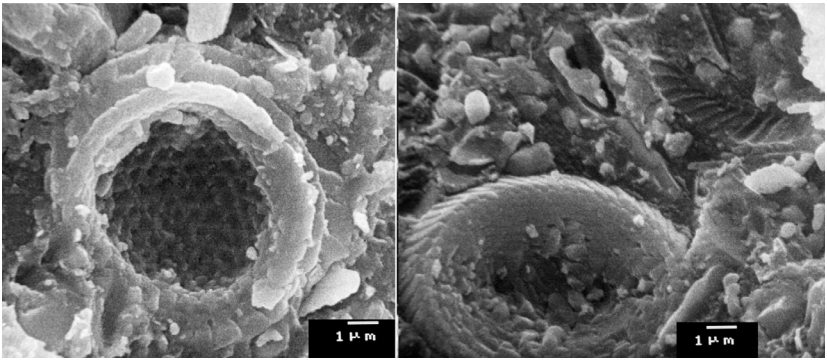


Рис. 24. Коколіти в кремені губкового горизонту із мергелів маастрихту, взірець 3.

Діатомові водорості і радіолярії з сучасних морських басейнів зображені на рис. 25, 26.

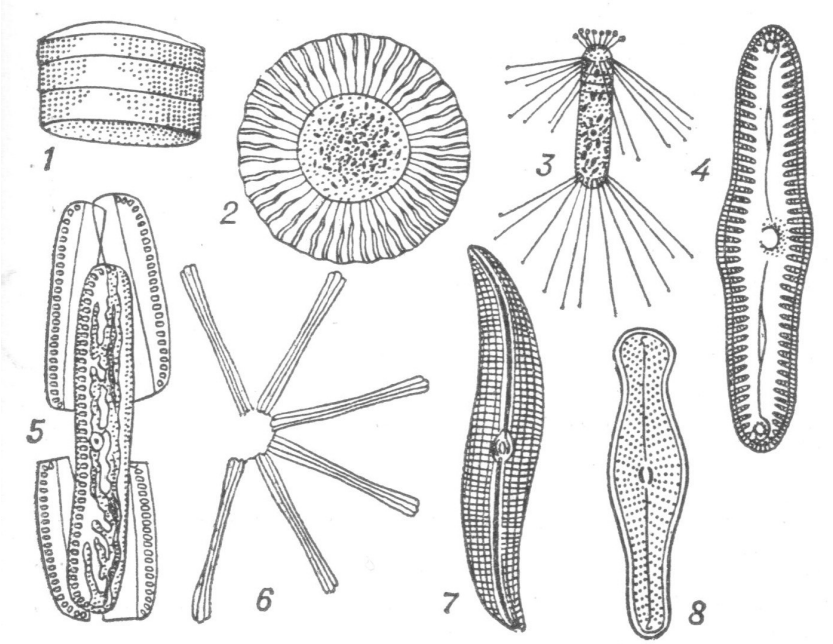


Рис. 25. Діатомові водорості:

1 — Ethmodiscus gazellae; *2* — Planktoniella sol; *3* — Corethron valdiviae; *4* — Pinularia viridis; *5* — Surirella saxonica; *6* — Asterionella gracillima; 7 — Pleurosigma attenuatum; *8* — Didymosphenia geminata [79].

Діатомові водорості (діатомеї – розділені навпіл) – це велика група (близько 20 тис. видів) кременистих, мікроскопічних (0,75–1 500 мкм), одноклітинних, одиничних (див. рис. 25, *1–5*, *7*, *8*) або колоніальних (див. рис. 25, *6*) форм мікроорганізмів. Вони мають твердий кременистий панцир, який складається з двох половинок (стулок), розміщених одна над одною. Стінки панцира мають пори, через які відбувається обмін речовин з зовнішнім середовищем. Діатомеї, у яких уздовж кожної половини панцира є щілинний отвір (шов), здатні пересуватися по

субстрату. Діатомові водорості утворюють потужні відклади – діатоміти, або трепела, що мають промислове значення.

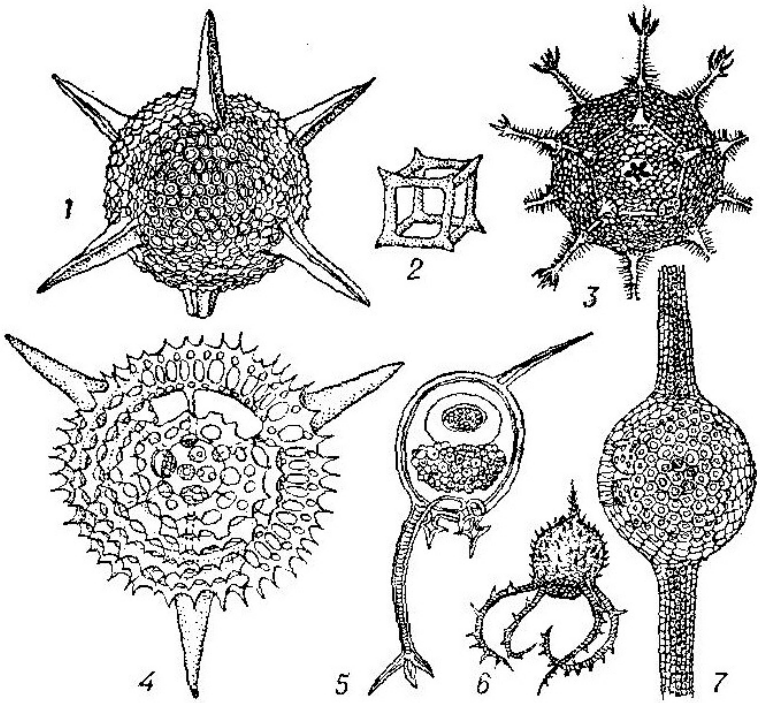


Рис. 26. Радіолярії:

1 — Hexastylus marginatus; *2* — Lithocubus geometricus; *3* — Circorrhegma dodecahedra; *4* — Trigonocyclia triangularis; *5* — Euphysetta staurocodon; *6* — Medusetta craspedota; *7* — Pipetta tuba.

Радіолярії – велика група (понад 7 тис. видів) морських планктонних мікроорганізмів розміром від 40 мкм до 1 мм і більше. Їхній зовнішній скелет побудований з кремнезему і пронизаний численними порами. Скелети складаються з геометрично правильно розміщених голок, утворюють ґратчасті шари, багатокутники, кільця та ін. (див. рис. 26). Вони легкі,

міцні, і на дні морських басейнів утворюють радіоляровий мул.

Після випадання в осад решток кремнієвих організмів, імовірно, відбувалося їхнє розчинення з утворенням колоїдів, які з часом перетворювалися в гелеві згустки. Унаслідок зневоднення гелю утворювався рентгеноаморфний опал. Очевидно, на стадії діагенезу в процесі перетворення осаду в породу відбувалася перекристалізація опалу з утворенням інших поліморфних модифікацій кремнезему в такій послідовності:

опал → низькотемпературний кристобаліт → халцедон → кварц.

Швидкість переходу одних метастабільних фаз кремнезему в інші різна. На думку Ю. Сеньковського [96], за умов підвищення температури і тиску зрідка зберігається α-кристобаліт. Зазвичай, він розкристалізовується в халцедон, а потім у кварц. На ці фазові переходи кремнезему, крім термодинамічних умов середовища, впливають мінеральні й різноманітні органічні домішки [96].

Отже, унаслідок проведених досліджень вивчено мінеральний склад і мікроструктурні особливості кременів, поширених у верхньокрейдових і палеогенових мергелях та вапняках Гірського Криму. З'ясовано, що вони утворилися з найпростіших кремнієвих організмів, на розвиток яких значно впливали продукти вулканізму.

Кремені (силіцити) поширені і в багатьох структурно-фаціальних зонах Українських Карпат. Результати їхніх досліджень опубліковані в монографії та численних статтях [15, 42, 81–83]. У Скибовій зоні Карпат найбільше кременів у менілітовій світі. Вони залягають у вигляді горизонтів в основі (4–12 м) та покрівлі (0,5–1,0 м) нижньоменілітової підсвіти і в основі (4–6 м) верхньоменілітової підсвіти [41]. Ми вивчали їх під час проведення навчальної практики студентів з геологічного картуван-

ня в околицях с. Гребенів і смт Верхнє Синьовидне. Взірці кременів відібрано з утворень обох підсвіт (взірці 3, 5 – нижньоменілітової, 4, 7 – верхньоменілітової). Кремені чорного (зр. 3) і коричневого (зр. 5) кременів відібрано в борту р. Орява в околиці с. Коростів, а коричневого (зр. 4) і ясно-сірого (зр. 7) із заплави р. Опір в околиці смт Верхнє Синьовидне. Вивчено їхній мінеральний склад і мікроструктуру [23]. За даними рентгенівського аналізу, кремені коричневого кольору представлені слабко скристалізованим халцедоном, а ясно-сірі й чорні – халцедоном з упорядкованою структурою близькою до кварцу.

Важливу інформацію щодо структурних особливостей і умов утворення кременів менілітової світи Скибової зони Українських Карпат одержано внаслідок їхнього вивчення за допомогою сканувального електронного мікроскопа. Особливо це стосується виявлення в них залишків мікроорганізмів.

Нині панують два погляди на походження кременів у відкладах осадових порід: хемогенний і біогенний [96]. Щодо можливого хемогенного походження кременів зазначимо, що вміст Si у морській воді дуже низький – 3 мг/л. Для хемогенного осадження кремнезему необхідно, щоб його концентрація у воді була не менше 100 мг/л.

Отже, хемогенно кремнезем міг формуватися в донних осадах морських басейнів та осадових відкладах лише тоді, коли в седиментаційні басейни або в товщі гірських порід по конседиментаційних розломах і розривних порушеннях надходила значна кількість гідротермальних розчинів. У такому разі решток нанопланктону в кременях нема.

Кремнієві організми (діатомеї, радіолярії, кремнієві губки) після відмирання осуджуються на дно.

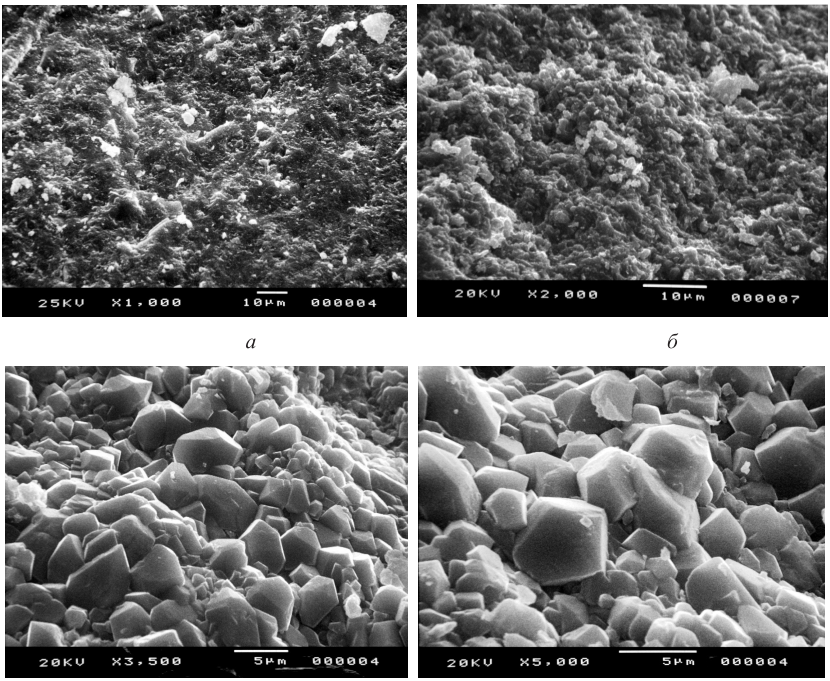
На стадії раннього діагенезу в процесі перетворення донних осадів в осадові породи відбувається перекристалізація

та руйнування первинних структур. Ці процеси інтенсифікуються під час пізнього діагенезу й катагенезу. Однак залишки структур подекуди зберігаються. Тому знахідки решток мікроорганізмів у кременях є доказом їхнього біогенного походження.

Зазначимо, що конкреції й горизонти кременів в осадових породах, у тому числі в менілітовій світі Скибової зони Українських Карпат, поширені не по всьому розрізу флішу, а тільки в окремих його інтервалах. Це зумовлено тим, що кремнієві організми розвивалися тільки в разі підвищеного вмісту Si в морській воді, а він міг надходити у вигляді пірокластичного матеріалу, головно вулканічного попелу, і з гідротермами. Кремнієві організми здатні вилучати кремнезем для своїх потреб з навколишнього середовища й концентрувати його в сотні–тисячі разів. Це своєрідна сила живих організмів.

Електронно-мікроскопічне вивчення кременів з менілітової світи засвідчило, що вони мають переважно гранулярну і глобулярну внутрішню структуру (рис. 27, *а*, *б*). У зразках коричневих кременів дуже рельєфно виявлена кристаломорфна структура, наявні добре огранені мікрокристали кальциту і подекуди – кварцу (див. рис. 27, *в*).

Важливе значення має виявлення в чорному кремені залишків радіолярій (рис. 28, *а*) і коколітів (рис. 28, *б*). Трапляються і сліди розчинення коколітів. Особливо багато коколітів містить ясно-сірий кремінь (див. рис. 29). Отже, в утвореннях менілітової світи Скибової зони Українських Карпат виявлено кремені ясно-сірого, коричневого і чорного кольорів. Вони відрізняються за мінеральним складом і мікроструктурою.

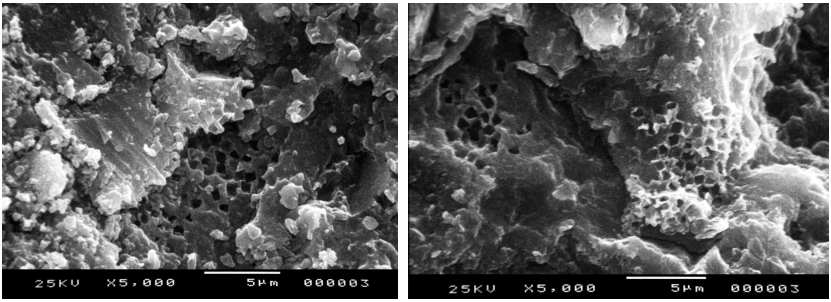


а *б* *в*

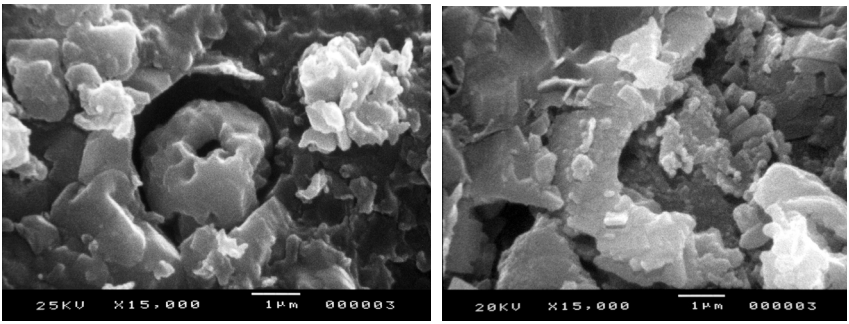
Рис. 27. Гранулярна і глобулярна мікроструктура коричневого (*а*, взірець 4) і ясно-сірого (*б*, взірець 7) кременів та кристаломорфна структура коричневого кременя (*в*).

Коричневі кремені складені слабко скристалізованим халцедоном зі значним вмістом кальциту у вигляді добре індивідуалізованих мікрокристалів. Кремені ясно-сірого й чорного кольору також складені халцедоном, проте його структура впорядкована краще (близька до кварцу). Ці кремені містять залишки радіолярій і коколітів. Наявність у кременях менілітової світи мікрофауни є доказом їхнього біогенного походження.

Зазначимо також, що останніми десятиріччями кремені використовують для поліпшення питної властивості води [61].



а



б

Рис. 28. Залишки радіолярій (*а*) і коколітів (*б*) у чорному кремені.

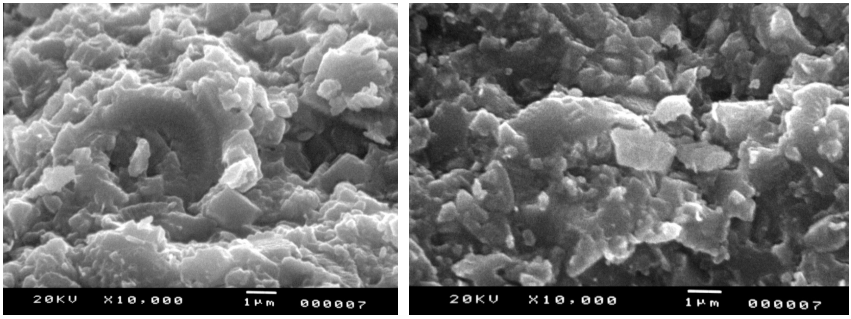


Рис. 29. Залишки коколітів у ясно-сірому кремені.

Отже, на підставі електронно-мікроскопічного вивчення мікроструктурних особливостей осадових утворень можна зробити висновок, що мікроорганізми беруть активну участь в утворенні осадових порід, руд і мінералів [21].

2.4. Розклад силікатів мікроорганізмами

Ще наприкінці XIX ст. Д. Мюрей, Р. Ірвін [29] з'ясували, що діатомові водорості живуть у морській воді, у якій вміст кремнію дуже низький і його не вистачає для їхнього життя. Вони висловили припущення, що діатомові водорості, можливо, розкладають глини, які містяться в морській воді, і добувають з них кремній. Висловлені здогадки пізніше Р. Ірвін підтвердив експериментальними дослідженнями, у ході яких виявив, що діатомові (*Navicula* sp.) успішно розвиваються у воді, яка не має кремнію, однак містить осади глин. Ці нові дані привернули увагу геологів і океанографів, але не біологів.

В. Вернадський дійшов висновку, що особлива досі невідома здатність мікроорганізмів розкладати силікати відіграє дуже важливу роль у хімії моря, хімії земної кори і загалом висуває глибокі біологічні проблеми.

Розклад глини з вивільненням кремнію є хімічною реакцією, яка потребує великої кількості енергії. Структури глинистих мінералів "каолінове ядро", за висловом В. Вернадського, хімічно дуже стійкі. Усі силікати (польові шпати, слюди, лейцит, нефелін та ін.) в зоні звітрювання під впливом води, кисню і вугільної кислоти руйнуються й перетворюються в каолініт. Проте структура кремнекисневого тетраедричного шару каолініту $[Si_4O_{10}]$ дуже міцна і розкладається з виділенням оксидів алюмінію і кременю тільки за дуже високої температури (понад 1 000 °C) або під дією сильних кислот (наприклад, H_2SO_4 і за температури вище 100 °C) [29].

Нагадаємо, що зелені рослини в процесі фотосинтезу також розкладають воду і вуглекислий газ за умов звичайної денної температури.

В. Вернадський, досліджуючи чорноземи Тамбовської області, виявив своєрідні процеси розкладу глинистих мінералів ґрунтів з характерним утворенням гідратів алюмінію у зниженнях рельєфу під дією стоячих вод навесні після сильних дощів [29]. Ґрунтові води містили велику кількість діатомових і бактерій, які утворюють, можливо, симбіоз.

Для детального вивчення проблеми розкладу мікроорганізмами глинистих мінералів В. Вернадський разом з асистентами В. Наумовичем і А. Оглобліним проводив досліди 1918 р. у Києві. Вони вивчали розклад каолініту з Подільська під впливом діатомових, що перебували разом з бактеріями.

У першій пробі, де каолініт містився у водному середовищі з діатомовими водоростями і бактеріями, виявлено вільні гідрати алюмінію, а в другій пробі, де мікроорганізмів не було, гідратів алюмінію не знайдено.

Ці дані мають дуже важливе біогеохімічне значення. Цій проблемі впливу мікроорганізмів на процеси, що відбуваються у верхній частині земної кори і в гідросфері, В. Вернадський присвятив свої подальші дослідження.

2.5. Ізотопи і жива речовина

Тривалий час хіміки вважали, що атомна маса кожного хімічного елемента стала. Проте на початку XX ст. з'ясовано, що існують хімічні елементи, які мають однакові хімічні властивості, але різну масу. Англійський учений Ф. Содді запропонував називати різні сорти атомів одного й того ж хімічного елемента, які мають різну масу й ідентичні хімічні властивості, ізотопами.

Виявлення ізотопів поставило перед ученими низку питань. Найголовнішим з них було таке: з чим це пов'язано.

В. Вернадський у праці, опублікованій 1926 р. під назвою "Изотопы и живое вещество", припускав, що живі організми здатні вибирати певні ізотопи хімічних елементів з навколишнього середовища [53]. Якщо це так, то атомні маси деяких хімічних елементів, виділених із живих організмів, повинні бути іншими, ніж атомні маси хімічних елементів, виділених із навколишньої закостенілої матерії. Це була нова ідея вченого. Щоб її оцінити, зазначимо, що в той час ще не існувало поняття про фракціювання ізотопів. Через десять років В. Вернадський опублікував статтю "О колебаниях атомного веса химических элементов на Земле", у якій виділив три різні процеси з можливою зміною атомної маси: радіоактивна зміна атомів, зміна ізотопних сумішей унаслідок фізико-хімічних процесів під час геохімічної міграції елементів та зміна ізотопних сумішей під час біохімічних процесів у живій речовині [53].

У той час уже були відкриті ізотопи водню, вуглецю, азоту, кисню, проведено перші успішні експерименти з розділення ізотопів у процесах дифузії, дистиляції, електролізу.

На особливу увагу заслуговує виділений ученим окремо процес біологічного розділення ізотопів, що відбувається в живій речовині, як зовсім новий специфічний тип розділення ізотопів, що не простежується в неживій природі.

Цю статтю В. Вернадський написав під впливом опублікованої 1935 р. праці А. Брюера. У ній автор виклав результати вивчення ізотопного складу калію $^{39}K/^{41}K$ у золі рослин. Дослідник з'ясував, що це співвідношення ізотопів калію в різних рослинах і в частинах рослин різне [53].

З огляду на це В. Вернадський писав: "Поставлена таким чином мною десять років тому проблема одержала позитивне ви-

рішення... Робота А. Брюера це довела. Тепер треба систематично спрямувати роботу в нову галузь явищ життя. Відкривається безмежне поле роботи величезного наукового і прикладного значення..." [54, с. 569].

У 1939 р. А. Нір і Е. Гульбран уперше точно визначили ізотопний склад вуглецю в різних природних об'єктах і з'ясували, що вуглець живої речовини та її похідних – вугілля, нафти – відрізняються від вуглецю неживої природи. Жива речовина збагачується легкими ізотопами вуглецю, сірки та ін. Як з'ясовано у 1970–1980-х роках, хімічні реакції в організмі відбуваються під впливом ферментів, що зумовлює розподіл ізотопів у біологічних системах. Ферменти особливим способом створюють умови, у яких відбуваються біологічні процеси (Е. Галімов) [54].

У сучасній теорії біологічного фракціювання ізотопів реалізуються уявлення В. Вернадського, хоча в дещо інших поняттях [43].

Зазначимо, що геніальні ідеї В. Вернадського випередили розвиток ізотопної біогеохімії. Упродовж багатьох років їх не сприймали. Тепер їхня глибина відкривається повною мірою. У біології вивчення фракціювання ізотопів – важливий напрям дослідження механізмів ферментативного каталізу. У геохімії з'явилася перспектива нового підходу до вивчення проблем зародження й еволюції біосфери. У геології і мінералогії вивчення фракціювання ізотопів нині використовують для пізнання процесів утворення родовищ корисних копалин, вивчення генезису гірських порід і мінералів та для розшуків родовищ корисних копалин [2, 9, 43, 49, 63, 64].

2.6. Вплив мікроорганізмів на гіпергенне мінералоутворення

У зоні гіпергенезу рудних родовищ під впливом атмосферних вод, що містять вільний кисень, відбувається руйнування руд і утворення вторинних мінералів. Цей процес значно посилюється під впливом мікроорганізмів. На рудних родовищах виявлено різноманітні бактерії: залізобактерії, водневі, нітроредукуючі, сульфатредукуючі бактерії, що окиснюють самородну сірку, та ін. Найліпше вивчені тіонові бактерії, зокрема Thiobacillus ferrooxidans, які беруть участь в окисненні сульфідних руд. Існує гіпотеза про електрохімічний механізм бактеріального окиснення сульфідів у разі безпосереднього їхнього контакту з бактеріями. Бактерія завдяки окиснювальним ферментам і каталізаторам стимулює окиснювальний процес на мінералі, унаслідок чого одержує необхідні для існування й розвитку електрони. З погляду електрохімічної моделі, мікроорганізм відіграє роль живого окиснювача – катода, а сульфід стає донором електронів для бактеріальної клітини, тобто зазнає окиснення, руйнування, займаючи в цій системі анодну позицію [119].

Під час окиснення піриту спочатку утворюється сульфат закису заліза й сірчана кислота, а потім – сульфат оксиду заліза і самородна сірка. Виявлено також бактеріальне окиснення хальпіриту, ковеліну, халькозину, борніту та ін. [119].

За допомогою сканувального електронного мікроскопа з'ясовано, що тіонові бактерії є у вигляді паличок, кульок (коки) і звивистих паличок. Округлі форми бактерій можуть бути зібрані в ланцюжки (стрептококи) або ізометричні скупчення (стафілококи). Розмір паличкоподібних бактерій сягає 1,0–1,5 мкм довжини і 0,4–0,5 мкм ширини. Вони розмножуються поперечним поділом і живуть у кислому водному середовищі,

pH якого – 1,5–3; досліджені на мідно-колчеданних і колчеданно-поліметалевих родовищах Північного Кавказу [119].

На родовищах сульфідних руд існують також бактерії, які беруть участь у відновлювальних процесах. Передусім це стосується сульфатредукуючих бактерій, унаслідок життєдіяльності яких відбувається відновлення сульфатної сірки й утворення сірководню та сульфідів.

З діяльністю сульфатредукуючих бактерій пов'язане формування великих осадових родовищ типу мідистих сланців і пісковиків, таких як Мансфельдське і Джезказганське. Розвиток цих бактерій відбувається в безкисневих і малокисневих умовах відновного середовища, що містить органічну речовину. Джерелом органіки можуть бути підтоки нафтових вод, а також органічна речовина вмісних порід.

Відновлення зазнають сульфатні розчини, насичені міддю, цинком тощо, а також сульфатна сірка. Наявний у водних розчинах сірководень реагує з металами з утворенням сульфідів.

У лабораторних умовах вивчено діяльність сульфатредукуючих бактерій роду Desulfovibrio з утворенням ковеліну, аргентиту, галеніту та ін. Ці бактерії відомі в пластових водах нафтоносних родовищ, донних морських осадах, у водах соляних басейнів та ін.

З діяльністю сіркобактерій пов'язане утворення родовищ самородної сірки внаслідок відновлення сульфатів (гіпсів, ангідритів), формування агресивних сірчанокислих вод у шахтах на вугільних родовищах завдяки окисненню піриту, що міститься в масі вугілля та ін.

2.7. Бактеріальне вилуговування металів із сульфідних руд

У зоні звітрювання сульфідних руд виявлено тіонові бактерії Thiobacillus ferrooxidans і з'ясовано, що вони значно посилюють окиснення сульфідних руд. З'явився новий метод переробки руд, який одержав назву метод бактеріального вилуговування. Його використовують, передусім, для переробки руд з низьким вмістом кольорових металів – забалансових руд. Суть цього методу полягає в тому, що ділянки забалансових руд зрошують бактеріальним розчином сульфату закису заліза, який сприяє розвитку бактерій, через свердловини, пробурені з поверхні або з підземних гірничих виробок. Перша така дослідно-промислова установка створена на Дегтярському сульфідно-мідному руднику на Уралі.

Способом бактеріального вилуговування добувають кольорові метали і з відвалів сульфідних руд.

З'ясовано, що після попереднього бактеріального руйнування золотовмісних сульфідів значно підвищується видобуток золота з арсенопірит–піритового концентрату ціануванням.

В наш час розробляють низку схем бактеріального вилуговування для добування багатьох кольорових металів з руд [119].

2.8. Нафта і її утворення

В. Вернадський, вивчаючи біосферу Землі, значну увагу приділив біогеохімічним процесам утворення каустобіолітів, особливо нафти. Під час аналізування численного фактичного матеріалу щодо хімічного складу нафти вчений зазначив, що нафту не можна трактувати лише як вуглеводні, які в ній переважають. Нафта завжди містить декілька відсотків азоту, кис-

ню, сірки. У ході з'ясування генезису нафти вчені про це часто забувають [53].

Переважна більшість геологів уважає, що нафта має біогенне походження [44]. Прихильниками неорганічного походження нафти є В. Порфір'єв [84, 85], Г. Доленко [86], Е. Чекалюк [113] та ін. У такому разі, як наголосив В. Вернадський, потрібно було б припустити, що вуглеводні утворюються в глибинних частинах планети, за межами земної кори. Проте ці припущення не можна перевірити [53]. Відкинувши ці припущення, В. Вернадський проаналізував умови утворення нафти в межах верхньої оболонки Землі, доступні для безпосереднього вивчення.

Упродовж тривалого часу вчені вважали, що нафта має більш-менш однаковий хімічний склад: вміст вуглецю у вуглеводнях коливається в межах 83–87 %, а водню – 11–14 % [53].

Проте з часом з'ясовано, що склад нафти з різних регіонів різний. Зокрема, виявлено, що нафта Пенсильванії складається майже винятково з парафінів C_nH_{2n+2} від метану CH_4 до останнього ще рідкого парафіну $C_{18}H_{38}$ і навіть далі. Пізніше в нафті Апшеронського півострова зафіксовано дуже стійку сполуку кільцевої будови, загальна формула якої – C_nH_{2n}. У деяких нафт Каліфорнії переважають ароматичні вуглеводні, наприклад, бензол C_6H_6 та ін. Є нафти, багаті на сполуки C_nH_{2n} і C_nH_{2n-r}, які близькі до асфальтів.

Отже, з'ясовано, що нафта складається з суміші різних вуглеводнів. На думку В. Вернадського, це, очевидно, залежить від геологічних умов формування нафт і від складу тих первинних органічних тіл, з яких вони походять [53].

Учений також довів, що в кожній нафті поряд з вуглеводнями існують інші тіла, які тривалий час були поза увагою дослідників. Зокрема, у нафті завжди є азот. У нафті Японії вміст азоту досягає 1,5 %, а в нафті Каліфорнії він коливається від 1,0 до 2,75 %.

"Ці азотисті сполуки всюди тотожні. Вони виразно пов'язані з розкладом азотистих тіл тварин і рослин, і вони не можуть походити із земних глибин, хоча би тому, що руйнуються при високій температурі… Ці азотисті тіла – похідні метилхіноліну. Це відкриття має величезне значення для розуміння генезису нафт" [53, с. 446].

Метилхіноліни є похідними хіноліну, у молекулі якого з'єднані ядра бензолу і піродину.

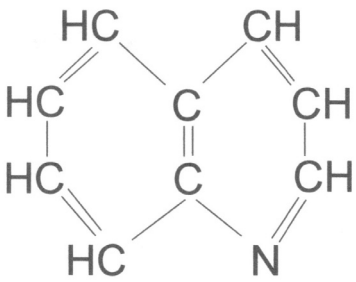


Рис. 30. Заміщення в хіноліні однієї з груп CH атомом N.

Хінолін можна трактували як нафталін, у якому одна з груп CH заміщена атомом азоту (рис. 30).

Похідні хіноліну і метилхіноліну відіграють важливу роль у будові органічних сполук живої речовини. Їх можна легко отримати розкладом різних органічних речовин – тваринних і рослинних.

Хіноліни є основою багатьох алкалоїдів, і ці ядра дуже стійкі, надзвичайно поширені в навколишній земній живій речовині. Утворення алкалоїдів у рослинах пов'язані з білками [53].

На думку В. Вернадського, неможливо уявити генезис цих азотистих тіл у нафтах у величезній масі, у кількості багатьох сотень тисяч тонн, інакше, ніж у зв'язку з живою речовиною. Ці продукти утворюються за не дуже високих температур, проте вони достатньо стійкі за температур, які дещо перевищують 100–150 °C. Вони неминуче мали б зруйнуватися при температурах утворення вуглеводнів за наявності металевих карбідів. До того ж, їхній неорганічний генезис несумісний з геохімічною історією азоту.

Азот – це елемент, геохімічна історія якого нагадує історію вуглецю.

“Утворення складних сполук, аналогічних метилхіноліновим тілам, ніколи до цього часу не спостерігалося поза дією живої речовини. Лише під її впливом азот з’єднується з вуглецем, киснем, воднем і сіркою”, – писав В. Вернадський [53, с. 448]. Існує ще інша сила, яка дає прості сполуки азоту і виявляється у верхніх газових геосферах Землі. Це електричні розряди й ультрафіолетові промені.

Під їхнім впливом утворюються простіші сполуки, наприклад, аміак і кисневі сполуки азоту. Проте остання реакція зрештою нерозривно пов’язана з живою речовиною, оскільки вільний кисень – продукт життя.

Утворення наявних у нафті похідних метилхінолінів цілком відповідає геохімічній історії азоту. Хінолінове ядро залишається неушкодженим під час метаморфізації посмертних залишків організмів і переходить в нафту. “Знаходження хінолінового ядра в нафтах є не тільки не пояснюваним, а й суперечливим найбільше визначеним фактам геохімії азоту, якщо виникнення похідних хіноліну пов’язувати з магмами” [53, с. 448].

Такого ж висновку дійшов В. Вернадський і під час вивчення інших елементів нафт – сірки, кисню і фосфору. Їхні сполуки завжди містяться в різній кількості в нафті. Наприклад, у нафті Техасу і Луїзіани міститься 2,75 % сірки, а в нафті Чусовського родовища – ще більше – 4,5–5,49 %.

Серед сполук сірки в нафті переважають похідні тіофену. Вони мало вивчені й за властивостями близькі до бензолу та ароматичних сполук. Це дуже стійкі сполуки, які характерні й для кам’яного вугілля, у біогенному походженні якого ніхто не сумнівається.

Усюди в природі поширені тіла з дуже стійкими ядрами кільцевої будови – сполуки азоту й сірки нафт, каолінові алюмосилікати, органічні сполуки кам’яного вугілля.

Походження сірки в нафтах, асфальтах, бурштинах часто вважають вторинними, уважаючи, що вони поглинають сірку після свого утворення. Однак це припущення не можна застосовувати до кам'яного вугілля, яке містить сірку у вигляді аналогічних циклічних сполук.

Кількість кисню в нафтах досягає 6 %, а тривідсотковий його вміст найбільш звичайний. Кисень у нафті може бути первинним і вторинним. Серед первинних його сполук провідну роль відіграють так звані нафтенові кислоти, жирні кислоти.

Значний інтерес з погляду генезису нафти становить знаходження кисневих сполук, які обертають площину поляризації світла. Такими є похідні холестерину, наявність яких пояснює обертову здатність нафт.

Холестерин – одновісний спирт, який відіграє важливу роль у біологічних процесах. Він утворюється в рослинах, міститься у вищих тваринах, які одержують його частково з їжею. У жовтку яйця його вміст перевищує 2 %, а в мозку людини становить 2,5 %. Він є в кожній тваринній тканині і в рідинах. Хоча в нафтах холестерин не знайдено, однак продукти його перетворення ймовірні.

Оптично активними є й інші кисневі сполуки – деякі нафтенові кислоти, вуглеводні [53].

У 1922 р. у нафті Каліфорнії виявлено фосфор. Характер його сполук невідомий, проте наявність фосфору – новий доказ біогенного походження нафт.

На підставі огляду фактичного матеріалу щодо оптичних властивостей нафт В. Вернадський дійшов такого висновку: "Оптичні властивості нафт дають новий доказ, що підтверджує неможливість для них неорганічного генезису. Цей доказ, очевидно, беззаперечний і яскраво свідчить про їхнє біогенне походження. Всі штучно одержані вуглеводні, не зв'язані генетично з продуктами життя, оптично недіяльні" [53, с. 450].

Відоме лише одне середовище, яке створює в природі молекули сполук вуглецю в своєрідному їхньому виявленні, яке Л. Пастер назвав дисиметрією. Це життя і його прояв у біосфері – жива речовина.

"Дисиметрія – лівизна–правизна – один з основних проявів життя. Симетрія природного явища – одне з найосновніших його властивостей. Пастер був у цій галузі одним із довго незрозумілих попередників" [53, с. 450].

Французький дослідник П. Кюрі пішов далі слідами Л. Пастера і поглибив розуміння дисиметрії та симетрії. Він переніс принципи симетрії в галузь усіх фізичних явищ з кристалографії, де вона панувала, й почав створювати вчення про симетрію фізичних явищ. Він з'ясував її першочергове логічне й емпіричне значення і пов'язав поняття симетрії з іншим основним науковим поняттям – простору, у нашому розумінні з простором–часом.

Л. Пастер пов'язав з симетрією ті прояви правизни і лівизни, які давним-давно привертали увагу біологів, і в дисиметрії зазначив про їхній геометричний прояв. Правизна–лівизна в такій установці пов'язана з енантіотропними проявами симетрії кристалів. Зазначимо, що енантіоморфізм – це тип подібності кристалів мінералів, коли вони є дзеркальним відображенням один одного. Відповідно до цього розрізняють праві і ліві форми [65].

Однак дисиметрія в живій речовині різко відрізняється від кристалографічних енантіотропних явищ тим, що праві і ліві прояви тут різні.

"Така дисиметрія характерна для явищ життя, і вона може, за принципом Кюрі, відбуватися – викликатися тільки такою причиною, для якої властива така ж дисиметрія" [53, с. 451].

На думку В. Вернадського, "... дисиметрія дає змогу безповоротно вирішити питання про генезис нафти, про її зв'язок з явищами життя" [53, с. 451].

“Жива речовина складається з хімічних молекул, які мають енантіоморфну будовою в дисиметричному її прояві, і вона може бути початком утворення нових енантіоморфних тіл тієї ж дисиметричної будови.

Помираючи, у залишках своєї речовини, у сполуках свого тіла живі організми залишають дисиметричні структури, які, інакше кажучи, відсутні в земній корі, а ймовірно, і на всій нашій планеті... в земній корі тільки життя і матеріальні продукти його руйнування можуть володіти дисиметрію, тобто виявляти можливістю проявів правизни і лівизни, чи їх нерівністю.

Для живої речовини ця її властивість виявляється і в іншому явищі, що різко відрізняє її від закостенілих тіл земної кори, як дисиметрія складу тіл, що будують організм. Це – зміна поколінь у живому організмі, розмноження, безперервне створення дисиметричних тіл... дисиметрія може бути зумовлена тільки такою ж дисиметрією.

Життя відсутнє в земних глибинах там, де раніше шукали генезис нафти” [53, с. 451–452].

Як зазначив В. Вернадський, зовсім незрозуміло, чому прихильники неорганічного походження нафти так довго нехтували оптичною діяльністю нафт, і що в разі створення численних теорій їхнього генезису не брали це до уваги. Тепер чітко з’ясовано: “нафти – тіла, що мають оптично активну будову з різкою відмінністю правого і лівого антиподів. Різко в природі переважають праві нафти. Такого характеру сполуки вуглецю створюються тільки в біосфері і тільки живою речовиною. Всі мінерали вуглецю, які не мають біохімічного походження, оптично інертні” [53, с. 453].

Це явище властиве не тільки нафті, а й усім залишкам організмів.

На думку В. Вернадського, треба розрізняти два випадки нагромадження вихідної для утворення нафти речовини в біо-

сфері. Перший, коли відмерлі організми залишаються на місці, де жили, а другий – у місцях, куди зносилися залишки їхнього життя.

Організми скупчуються в певних ділянках земної кори – у прибережних місцях, на межі моря й суші, і менше – в озерах прісних, солонуватих. "Ці місця в тих випадках, коли розмив суші дає багато поживних речовин, і є зручними умовами для підводного зберігання і гниття органічних речовин, і місцем біосферного зародження як нафти, так і інших вуглецевих органогенних мінералів", – писав В. Вернадський [53, с. 458].

Важливу роль у створенні природних вуглистих сполук відіграє анаеробне життя – бактерії, які проникають у земну кору глибше, ніж ми досі вважали.

Живі бактерії знайдено в нафтоносних пластових водах на глибині понад 1 км у Північній Америці й на Апшеронському півострові Каспійського моря, біля Баку [53].

Біохімічний розклад залишків різних організмів відбувається по-різному. Певні організми, розкладаючись, дають свої характерні для виду продукти. Про це так писав В. Вернадський: "Нафта, кам'яне вугілля, торф, бітумінозний сланець зароджуються в своїх сполуках ще в організмах" [53, с. 460].

Для утворення нафт та інших каустобіолітів, на думку В. Вернадського, повинна бути виконана основна умова: утворення на земній поверхні великих скупчень організмів певного хімічного складу і формування певних умов, сприятливих для їхнього підводного розкладу.

Нафта утворюється в озерах та інших водоймах, у неглибоких прісних або солонуватих, багатих на живу речовину, та в прибережних частинах моря. Жива речовина – це організми планктону, одноклітинні водорості, дрібні тварини, спори. Вони збираються завдяки вибухам розмноження, подібним на "цвітіння" наших озер і ставків, цвітіння морів, коли під впливом

“хвиль життя” і надзвичайної геохімічної енергії цих організмів поверхню водних басейнів упродовж короткого часу покривають міріади організмів, десятки, сотні тисяч тонн одноклітинних, звичайно одного виду водоростей та інших протофітів. Відомо десятки видів різних організмів, що дають нині в різних умовах такі “цвітіння” поверхні водних басейнів.

Багатий рослинний планктон цих застійних вод сприяє неймовірному розквіту тваринного життя. Такі “хвилі життя” щезають так само швидко, як і з’являються. Залишки організмів осідають на дно. Це сапропелі, багаті на маслянисті й азотисті тіла, нерозривно пов’язані з нафтою.

У ріках тропіків іноді з майже застійними водами часто бувають умови, дуже сприятливі для повільного розкладу відмерлих організмів. Ці води багаті на розчинні органічні речовини. На дні таких рік нагромаджуються залишки принесених організмів. Води містять спори, принесені вітром, і гриби, які є концентраторами азоту.

Отже, на підставі аналізу фактичного матеріалу В. Вернадський дійшов такого висновку: “Нафти походять із певних живих організмів, із живої речовини певного хімічного складу, що визначають хімічну структуру нафт. Це фреатичні тіла, генезис яких має свій початок на земній поверхні. Нафти – не ювенільні мінерали” [53, с. 467].

2.8.1. Йод у підземних водах нафтоносних басейнів як показник органічного походження нафти

Незважаючи на багаторічні геологічні, гідрогеологічні й геохімічні дослідження нафтоносних басейнів у багатьох регіонах світу, питання генезису нафти ще й нині породжує дискусії. Як уже зазначено, є дві головні теорії походження нафти: органічна і неорганічна. Останніми роками з’явилася третя теорія – абіогенно-біогенна [95, 112].

Однак найбільше обґрунтована теорія органічного походження нафти. Вона підтверджена аналітичними даними. Про це свідчать також результати наших досліджень біогеохімії йоду в біосфері [22]. Наголосимо, що вперше головні риси геохімії йоду вивчав В. Вернадський [53]. Учений з'ясував, що в ендогенних гірських породах, рудах і мінералах йод міститься винятково в розсіяному стані. У магматичному, метаморфічному і гідротермальному процесах йод не утворює жодного мінералу. Кларк йоду в земній корі – $4 \cdot 10^{-5}$ %. Усі мінерали йоду вадозні й утворюються та існують тільки в поверхневому шарі земної кори – біосфері. Вони знайдені в зоні окиснення сульфідних руд і в родовищах селітри в пустелях Атакама і Чукікамата в Чилі. Серед них найбільше відомі йодаргірит AgJ, маршит CuJ, лаутарит $Ca(JO_3)_2$ та ін. Проте це дуже рідкісні мінерали, які утворюються в незначній кількості [65].

Геохімія йоду в біосфері, що охоплює осадову оболонку Землі, гідросферу і низи атмосфери, тісно пов'язана з живими організмами. Йод як дуже важливий мікроелемент є в складі всіх живих організмів.

Після В. Вернадського значний внесок у розвиток геохімії і біогеохімії йоду зробив О. Виноградов [37–39]. Основним резервуаром йоду є гідросфера – Світовий океан. В океанічну і морську воду йод потрапляє внаслідок дегазації мантії Землі та під час підводного виверження вулканів. Виділення йоду відбувається у вигляді леткої сполуки HJ. У морській воді частина йодид-іонів (J^-) окиснюється до йодат-іонів $(JO_3)^-$ і в незначній кількості – до молекулярного йоду (J_2). Середній вміст йоду в морській воді – $5 \cdot 10^{-6}$ % [39, 103]. Із морської води йод жадібно поглинають усі живі організми. Деякі з них концентрують йод в сотні–тисячі разів. Це є однією з особливостей живої речовини. Вміст йоду в морських організмах коливається, головно, в межах від $1 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-2}$ %. Найбільшими концентраторами йоду є

морські водорості, губки, корали. У них вміст йоду досягає 1 %, а в скелетному утворенні губок спонгіні – до 8,5 % [37, 62].

Наземні рослини бідніші на йод, ніж морські. Вони добувають мікроелементи з ґрунту, ґрунтових вод і повітря. Ґрунти збагачуються йодом з органічних решток і життєдіяльності бактерій. Середній вміст йоду в ґрунтах – $5 \cdot 10^{-4}$ %, що значно більше, ніж у материнських породах, з яких вони утворились [38].

Порівняно з морською водою концентрація йоду в морських мулах у тисячі разів більша. Наприклад, у мулах Каспійського, Чорного, Азовського, Карського, Баренцового й Охотського морів вміст йоду коливається в межах $1 \cdot 10^{-3}$–$3 \cdot 10^{-2}$ % [37].

Для вивчення процесу збагачення мулів йодом О. Виноградов [37] провів експериментальні дослідження. У відібрану пробу свіжого мулу разом з морською водою додатково додав розчин KJ. Після ретельного змішування і тривалого відстоювання провів декантацію води і визначив вміст йоду в мулі. Аналізами виявлено, що майже весь йод із водного розчину був поглинутий мулом, з якого його неможливо було вимити ні дистильованою водою, ні спиртом, ні ефіром. Проте було ще питання щодо форм наявності йоду у мулі. Для його вивчення ми провели експериментальні дослідження [6, 7]. Глинисту фракцію < 0,01 мм, виділену з міоценових соленосних відкладів Передкарпаття, обробляли розчинами йодидів і йодатів та з домішками хлоридів і сульфатів натрію, калію і магнію. Після ретельного перемішування твердої і рідкої фаз та відстоювання визначали вміст йоду в розчині. Виявлено, що глиниста фракція, представлена гідрослюдою і хлоритом [5, 12, 14], йод не сорбує. І це цілком зрозуміло, оскільки дисперсні глинисті мінерали мають нескомпенсовані негативні заряди і не можуть сорбувати негативно (від'ємно) заряджені йодид- і йодат-іони.

Імовірно, у випадку експериментального досліду О. Виноградова йод з морської води поглинали бактерії, які в свіжому морському мулі містяться у великій кількості [94]. Як зазначив В. Вернадський [30], серед організмів бактерії посідають особливе місце. Якби не було перешкод у їхньому розмноженні в навколишньому середовищі, то вони могли б покрити тоненьким шаром усю поверхню Землі за півтора доби. Бактерії живуть у гідросфері, мулі, ґрунті і проникають в організми. За висловом В. Вернадського [30], уся біосфера проникнута явищами життя і не може бути зрозумілою навіть у головних рисах без з'ясування місця живої речовини в механізмі біосфери.

З організмів йод виділяється після їхнього відмирання, у процесі розкладу. Цим пояснюють збагачення йодом підземних, особливо нафтових вод, поширених в осадових товщах порід, що містять розсіяні органічні рештки – детрит.

Унаслідок визначення вмісту йоду в муловій воді, виділеній за допомогою пресу з морського мулу, з'ясовано, що найбільша кількість йоду перейшла в мулову воду в тому разі, коли мули були не тільки багаті на органічну речовину, а й водночас бідні на тонку фракцію. Тонка фракція утруднює виділення мулових (порових) вод. На підставі цих даних О. Виноградов дійшов висновку про можливу участь мулових вод в утворенні пластових йодо-бромних вод у нафтоносних басейнах [37].

Зазначимо, що йод у підземних водах нафтоносних басейнів виявлений ще в другій половині XIX ст. Пізніше значні концентрації йоду знайдено у підземних водах майже в усіх нафтових родовищах світу. Безсумнівно, що під час розкладу розсіяної органічної речовини, яка міститься в мулах і осадових породах, йод виділяється з них і переходить спочатку в мулові, а потім у підземні води.

Це підтверджено результатами досліджень Г. Павлової, О. Шишкіної [77, 115], згідно з якими, концентрація йоду в оса-

дах Тихого океану зменшується вниз по розрізу, а його кількість у муловій (поровій) воді зростає.

На думку О. Виноградова [37], нагромадження йоду в підземних водах нафтових родовищ пов'язане з історією утворення нафти.

На формування підземних вод з високим вмістом йоду значно впливають велика потужність осадових товщ та підвищені й високі температури і тиски.

Згідно з дослідженнями [62], нижня температурна межа виділення йоду з органо-мінерального комплексу осадових порід і нагромадження його в підземних водах становить 35–50 °С. Однак найінтенсивніше процеси руйнування йодовмісних органічних речовин відбуваються за температур вище 125–150 °С.

На підставі аналізу й узагальнення великого фактичного матеріалу з геохімії, фізичної хімії підземних вод, геохімії органо-мінеральних комплексів осадових порід, даних з гідрогеології великих геологічних структур, у тім числі нафтогазоносних басейнів, а також експериментальних досліджень А. Кудельський зробив принципово важливий висновок: "Майже повсюдна наявність йоду в підземних водах нафтогазоносних басейнів, а також близькість геохімічних і термобаричних умов формування нафти і йоду внаслідок руйнування розсіяної в породах органічної речовини дає змогу вважати йод одним з найважливіших показників єдиного процесу нафтогазойодоутворення, що відбувався або відбувається в наш час у надрах того чи іншого району" [62, с. 188].

Отже, існування генетичного зв'язку між нагромадженням йоду в підземних водах і нафтоутворенням у дослідників не виникає сумніву. Підвищений вміст йоду в підземних водах, в осадових товщах порід геологи використовують для прогнозування перспектив нафтогазоносності [62]. Ці дані дають нам

підстави зробити важливий висновок: йод у підземних водах нафтоносних басейнів є показником органічного походження нафти [13].

2.9. Участь мікроорганізмів в утворенні ґрунту

Ґрунт утворюється в процесі звітрювання гірських порід під впливом води, вільного кисню, зміни температури, життєдіяльності організмів та інших чинників. Розрізняють фізичне і хімічне звітрювання гірських порід.

Фізичне звітрювання відбувається, головно, за умов сухого, теплого клімату і пов'язане з різким коливанням температури гірських порід у разі нагрівання сонячним промінням удень і різкого нічного охолодження. Унаслідок цього відбувається швидка зміна об'єму поверхневих частин порід, що веде до їхнього розтріскування.

В областях з вологим кліматом гірські породи руйнуються під впливом так званого морозного звітрювання. Вода проникає в пори, порожнини, тріщини порід і, замерзаючи, розширюється. Унаслідок цього, порода розривається на куски. У разі фізичного звітрювання мінеральний склад продуктів звітрювання мало змінюється.

Хімічне звітрювання властиве, головно, областям з вологим кліматом. Головними чинниками хімічного звітрювання є повітря й, особливо, вода, яка містить розчинені солі, кислоти, луги й вільний кисень. Водні розчини циркулюють на поверхні розтрісканих порід і зумовлюють глибокі зміни їхнього мінерального складу. Хімічне звітрювання охоплює такі найважливіші процеси, як гідроліз, гідратація, окиснення та ін.

Гідроліз – це взаємодія мінералів з водою, коли їхні складові частини з'єднуються зі складовими частинами води (H^+ або OH^-).

Типовим прикладом реакції гідролізу є розклад водою в кислому середовищі ортоклазу з утворенням каолініту з винесенням калію і кремнезему. Реакція проходить за такою схемою:

$$4K[AlSi_3O_8] + 4H_2O + 2CO_2 = Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}] + 8SiO_2 + 2K_2CO_3.$$

Подібні реакції відбуваються з розкладом біотиту, амфіболів, піроксенів та ін.

Інтенсивність перебігу реакцій залежить від інтенсивності промивання поверхні порід атмосферними водами. Чим більше дренування порід водою, тим інтенсивніше відбувається реакція зліва направо і нерозчинні продукти залишаються на місці, де утворюється ґрунт. Іноді поверхневі води виносять їх у річки й озера у вигляді уламків суспензій, де вони перевідкладаються.

Гідратація – це руйнування мінералів гірських порід під впливом води з утворенням кристалогідратів. У цьому випадку відбувається взаємодія мінералів з усією молекулою води. Як приклад, можна навести розклад ангідриту водою з утворенням гіпсу:

$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

Процес окиснення відіграє важливу роль у руйнуванні мінералів, до складу яких входять елементи змінної валентності нижчих ступенів окиснення (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{+}, S^{2-} та ін.). З продуктів фізичного і хімічного звітрювання гірських порід, що залишаються на місці, утворюється ґрунт.

Крім кліматичних чинників, хімічного складу, структурних особливостей мінералів гірських порід і рельєфу, на утворення ґрунту впливають рослини, тварини, особливо мікроорганізми. Отже, ґрунт – особливе природне утворення, зумовлене живою і неживою (закостенілою) природою [89].

Основоположником сучасного вчення про утворення ґрунту є В. Докучаєв (1846–1903). У монографії "Русский чернозем" він уперше виділив ґрунт як особливе природно-історичне тіло, яке утворюється під час взаємодії чинників живої і неживої природи, тобто розглядав ґрунтоутворення на генетичних засадах.

Значний внесок у вивчення процесів утворення ґрунту зробив В. Вернадський [54]. Особливо важливою в процесах ґрунтоутворення вчений уважав живу речовину.

Під назвою "жива речовина" науковець розумів сукупність усіх організмів, рослинних і тваринних, а також людини. Проте жива речовина в геохімічному сенсі – це не тільки живі організми. До неї належать і залишки відмерлих організмів, екскременти та ін. Уся ця речовина впливає на процеси, що відбуваються в ґрунті.

Безпосередньо на ґрунт впливає рослинність. Її коріння розпушує і змінює структуру ґрунту, добуває з нього необхідні хімічні елементи. Органічні рештки надходять у ґрунт унаслідок опадання листя і відмирання рослин. У ґрунті залишки рослин зазнають впливу мікрофлори, яка мінералізує органічну масу і бере участь у синтезі гумусових речовин, що утворюються з продуктів розпаду і мікробних метаболітів.

Мікроорганізми в процесі життєдіяльності значно прискорюють розклад органічних речовин і сприяють формуванню органо-мінеральних комплексів, тобто структури ґрунту.

Час розвитку зрілого ґрунтового профілю за різних умов триває від декількох сотень до декількох тисяч років. Ґрунт складається з твердих, рідких і газоподібних фаз закостенілої природи та живої речовини. Їхнє співвідношення різне не тільки в різних ґрунтах, а й у різних горизонтах одного й того ж ґрунту.

Закономірно зменшується вміст органічних речовин і живих організмів від верхніх до нижніх горизонтів, а також збіль-

шується перетворення материнських гірських порід від нижніх до верхніх горизонтів.

Первинні мінерали (кварц, польові шпати, слюди, амфіболи, піроксени та ін.) разом з уламками гірських порід утворюють крупні фракції, а вторинні – гідрослюди, хлорити, каолініт, смектити – тонкі фракції.

Ґрунти пористі, кількість їхніх пор змінюється залежно від структури ґрунту і становить 40–60 %. У торф'яних ґрунтах пористість більша, а в заболочених – менша. У порах містяться водний розчин, ґрунтове повітря (гази) і мікроорганізми. Мінеральний склад твердої частини ґрунту, головно, визначає його родючість.

Унаслідок розкладу мінералів і органічних решток їхні хімічні елементи переходять у форми, доступні для рослин.

У процесі ґрунтоутворення материнські породи зазнають звітрювання і розділяються на ґрунтові горизонти, які формують ґрунтовий профіль.

Ґрунтові мікроорганізми відіграють важливу роль у збагачення поверхневих горизонтів органічними речовинами, азотом, фосфором, сіркою, натрієм, кальцієм, калієм та іншими хімічними елементами. Важливі вони й у колообігу хімічних елементів у природі.

Загальна маса мікроорганізмів у ґрунті, на думку В. Вернадського, становить більшу частину мікроорганізмів нашої планети: в 1 г чорнозему міститься до 10 млрд, або 10 т/га живих мікроорганізмів.

Завдяки використанню сучасних методів електронної мікроскопії щорічно відкривають багато нових видів ґрунтових мікроорганізмів.

Ґрунтові мікроорганізми виконують важливу функцію з очищення біосфери від забруднень (розкладають відмерлі рослинні й тваринні тіла, пестициди та ін.). Мікроорганізми ґрунту

– це санітари Землі. Зазначимо, що деякі види мікроорганізмів використовують у мікробіологічному синтезі антибіотиків, вітамінів, ферментів та ін.

В. Вернадський велику увагу приділяв хімічному складу ґрунтів [54], особливо газовому складу. Гази ґрунтів у вільному вигляді становлять ґрунтову атмосферу. Вони проникають у пори і порожнини ґрунту. Проте атмосфера ґрунтів формує не всю, і навіть не головну частину газоподібних продуктів. Усі колоїдні тіла ґрунтів просякнуті газами. Вони змінюються під впливом метеорологічних, кліматичних і, ще більше, біохімічних чинників.

У житті організмів гази є найбільш характерним проявом біохімічних процесів. Уся біосфера – це область різноманітних газових процесів. Ґрунт є тим середовищем, пов'язаним з життєдіяльністю організмів, де відбувається безперервне поглинання і виділення газів. Ця роль зумовлена наявністю в ґрунті мікроорганізмів, де різко виявляється газовий обмін. Можливо, тільки дно океану і його поверхню можна порівняти з ґрунтом.

Ґрунт в історії азоту є тим місцем, де азот втрачає газоподібну форму і входить до складу організмів. Водночас у ґрунті існує і зворотна реакція – виділення вільного азоту в процесі розкладу відмерлих організмів. Роль колообігу азоту в біосфері колосальна. На думку В. Вернадського, нема жодного мінералу на поверхні чи оболонці літосфери, який би утворився без участі організмів. "Ми спостерігаємо їх могутній вплив у розпаді силікатів і алюмосилікатів, в історії сполук сірки, фосфору, вуглецю", – писав учений [54, с. 492].

Ґрунти відіграють важливу роль і в історії інших газів – кисню, вуглекислого газу, водню. Ґрунт затримує випаровування водню і не дає йому підніматися у верхні шари земної атмосфери. За допомогою мікроорганізмів водень переходить у сполуки.

Збагачення ґрунтів киснем відбувається під час і після дощу, оскільки кисень міститься у водному розчині. Особливо різко це виявляється навесні, коли тане сніг. Кисень і вуглекислий газ постійно з'являються в ґрунті й зазнають поглинання внаслідок біогеохімічних процесів [54].

В. Вернадський, розглядаючи питання про участь живої речовини в утворенні ґ рунтів, зазначив, що вчені довший час не звертали на це належної уваги. Після досліджень А. Левенгука і Л. Пастера стало відомо про світ мікробів і можна було б передбачити їхню важливу роль в утворенні ґрунту. С. Виноградський у 1893 р. відкрив у ґрунтах мікроорганізми, які існують незалежно від світлової енергії Сонця, а енергію для себе черпають хімічним способом, окиснюючи закисні форми заліза в мінералах в окисні, і розвиваються.

Мікроорганізми, за словами В. Вернадського, є тією могутньою силою, яка створює значною мірою морфологію ґрунтів, те фізико-хімічне середовище, у якому відбувається подальше існування наземної рослинності, деревної і трав'яної. У цьому середовищі вони будують ґрунт [54].

Важливу роль в історії розвитку ґрунту також відіграють тварини – черв'яки, рийні організми, стада диких тварин та ін.

Усі організми впливають на структуру і хімічні процеси, що відбуваються в ґрунті. У широкому розумінні їх можна назвати біогеохімічними. Мікроорганізми, особливо бактерії, впливають на звітрювання (розклад) алюмосилікатів, про що описано в 2.4. В. Вернадський наголосив, що, по суті, в ґрунті нема хімічних процесів без участі в них живої матерії і продуктів її зміни.

"Жива речовина далеко не байдуже відноситься до хімічних тіл, що її оточують, вона вибирає із навколишнього середовища деякі хімічні елементи і вводить їх у склад свого тіла. Її життя значною мірою складається із добування з навколишнього середовища певних хімічних елементів, проведення їх через спо-

луки або рідини організму і їх виділення заново в навколишнє середовище нерідко у вигляді нових сполук" [54, с. 518].

Є хімічні елементи, які завжди в більшій чи меншій кількості наявні в усіх організмах, необхідних для їхнього життя. Це головні елементи: C, O, H, N, S, P, Cl, K, Mg, Ca, Na, Fe і майже завжди містяться Si, Mn, F, I, часто – Cu, B, Ba, Sr, Pb, Zn, Ag, Br, V та ін.

Цей парагенезис елементів різний для рослин і тварин, для різних їхніх класів, видів і родів. Вони виділяються разом під час руйнування організмів.

Ґрунт отримує хімічні елементи з підґрунту (гірських порід), атмосфери, водних розчинів і залишків живої речовини в процесі її мінералізації. Великий вплив на склад ґрунту має людина, яка втручається в природний процес, забираючи врожай і вносячи органічні й мінеральні добрива, розорюючи поля. Також вітер вносить у ґрунт певні мінеральні частини і виносить з ґрунту інші частинки.

Під час масових переміщень птахів, комах, тварин відбувається перенесення хімічних елементів з одного місця в інше. Вони також переносять багато речовин випадково.

Проте, як зазначив В. Вернадський, "жива матерія впливає при цьому і на атмосферу, змінюючи певним чином її склад, і на підґрунт" [54, с. 522]. Гази і хімічні елементи ґрунтів впливають також на геохімічні процеси в земній корі.

2.10. Вміст хімічних елементів у ґрунті

В. Вернадський, вивчаючи біогеохімічні процеси, що відбуваються в ґрунті, звернув увагу дослідників на потребу вивчення в них вмісту всіх хімічних елементів, у тому числі рідкісних і розсіяних. У вивчення хімічного складу ґрунтів найбільший внесок зробив О. Виноградов [38].

У ході вивчення ним геохімії рідкісних і розсіяних елементів з'ясовано, що деякі з них мають важливе біогенне значення. Виявлено, що добрі врожаї сільськогосподарських культур тісно пов'язані з наявністю в ґрунтах калію, азоту, магнію, бору та інших хімічних елементів.

Водночас О. Виноградов [38] звернув увагу на існування залежності між біогеохімічними провінціями і епідеміями в областях з надлишком у ґрунтах стронцію або нестачею йоду.

За вмістом окремих хімічних елементів у рослинах і ґрунтах, можна вести розшуки родовищ корисних копалин. Цей біогеохімічний метод набув поширення в практиці геологічних розшукових робіт, про що детальніше йтиметься далі.

О. Виноградов вивчив вміст і розподіл близько 50 хімічних елементів у ґрунтах Східноєвропейської платформи та проаналізував результати їхнього геохімічного вивчення багатьма дослідниками в ґрунтах з різних регіонів світу. Середній вміст хімічних елементів у ґрунтах наведено в табл. 1. Для порівняння в ній також відображено середній вміст хімічних елементів у земній корі (магматичних породах) та осадових породах (глинах, аргілітах).

Як бачимо з табл. 1, ґрунти, порівняно з корінними магматичними й осадовими гірськими породами, найбільше збагачені вуглецем, азотом і йодом.

Азот у природі найбільше поширений в атмосфері, де він міститься у вигляді вільних молекул N_2. В атмосфері вміст азоту становит 75,6 % за масою або 78,09 % за об'ємом.

З атмосфери азот надходить у ґрунт головно завдяки азотфіксуючим мікроорганізмам, особливо бактеріям. Найбільше вони пов'язані з бобовими рослинами. На коріннях цих рослин містяться бульбочкові бактерії, які фіксують молекули азоту з атмосфери і перетворюють їх в аміак NH_3, що стає доступним для засвоєння вищими рослинами [60].

Фіксація азоту бактеріями має важливе значення для збагачення ґрунтів азотом і підвищення врожайності сільськогосподарських культур. Власне азотфіксація відбувається за допомогою ферментів без вільного кисню і є відновлювальним процесом.

Азот – один з головних біогенних елементів, що входить до складу живих клітин – білків і нуклеїнових кислот. Середній вміст азоту в живій речовині Землі становить 0,3 % на суху масу [103, с. 321].

За вмістом азоту в земній корі ($1{,}9 \cdot 10^{-3}$ %) і ґрунті (0,1 %), нескладно підрахувати, що в ґрунті його вміст у 50 разів більший. Азотом також збагачені каустобіоліти, які утворилися з відмерлих залишків рослин і тварин. Зокрема, вміст азоту в кам'яному вугіллі становить 1–2,5 %, а в нафті – 0,02–1,5 %.

Другим важливим рідкісним і розсіяним елементом, яким збагачені ґрунти, є йод. Порівняно з магматичними породами, ґрунти збагачені йодом у понад 12 разів (див. табл. 1). Збільшення вмісту йоду в ґрунтах порівняно з породами, з яких вони утворилися, є характерною особливістю геохімії йоду в біосфері.

За даними О. Виноградова [38], основний резервуар йоду – океани, з яких він переходить в атмосферу. Із атмосфери йод потрапляє в ґрунти з опадами і його поглинають живі організми.

Вміст йоду в ґрунтах залежить від їхньої віддаленості від морів і океанів, гранулометричного складу ґрунтів і вмісту в них органічної речовини. Найбільше збагачені йодом ґрунти поблизу морських басейнів, де багато тонкодисперсного глинистого матеріалу й органічної речовини.

Ґрунти високогірних місцевостей, що їх добре промивають атмосферні води, бідні на йод. Дуже мало йоду й у піщаних ґрун-

тах. Найбагатші на йод чорноземи, які містять тонкодисперсний глинистий матеріал і залишки органічної речовини.

Особливо сильно нагромадження йоду виражене в донних мулових осадах у шельфовій частині морів та океанів.

Живі організми, особливо водорості, поглинають йод із морської води. Після відмирання органічних решток йод переходить у мулову воду. О. Виноградов [37] зазначив, що характер зв'язку йоду з органічною речовиною недостатньо вивчений.

Японський учений А. Ітано з'ясував, що водорозчинний йод у ґрунтах Японії становить лише 1,6–16,4 %, у середньому – 5–8 % від усього йоду. Нерозчинний йод складно добувати під час аналізування ґрунтів. О. Виноградов уважав, що нерозчинна частина йоду ґрунтів міститься в кристалічних ґратках алюмосилікатів [37]. Таке припущення хибне. Йод, як найбільший аніон I^- (2,20 Å), не може входити до структури алюмосилікатів.

Підвищений вміст йоду є в торфі, проте з нього не вимивається і перебуває в недоступній для рослин формі. Очевидно, у торфі йод пов'язаний з живими бактеріями.

На підставі теоретичних даних і експериментальних досліджень можна зробити досить обґрунтований висновок, що йод, як дуже важливий біогенний елемент, із водних розчинів поглинають живі організми, особливо бактерії. Після їхнього відмирання і розкладу йод переходить у підземні ґрунтові води. Цим пояснюється збагачення йодом підземних вод нафтоносних басейнів [22].

Між вмістом йоду в ґрунтах і ендемією зобу існує позитивна кореляція. У високогірних районах, де йод із ґрунтів вимивають промивні води, та в рівнинних областях з підзолистим ґрунтом, що містить мало йоду, фіксують зобні захворювання серед людей і тварин. У районах поширення чорноземних ґрунтів з підвищеним вмістом йоду зобні захворювання не простежують.

До інших хімічних елементів, які мають біогенне збагачення і можуть призвести до захворювання тварин і людей, належить стронцій.

Вміст і розподіл стронцію в різних типах ґрунтів описав О. Виноградов і зачислив його до рідкісних і розсіяних елементів [38]. За даними вченого, вміст стронцію в ґрунтах коливається від 0,003 до 0,13 % і в середньому становить 0,02 %. Найбільше поширеним мінералом стронцію є целестин $Sr[SO_4]$.

Тварини і люди одержують стронцій з водою і харчовими продуктами. Головне депо стронцію – кісткова тканина. У морських радіолярій скелет складається з целестину.

У районах, де ґрунти містять значну кількість целестину, простежується підвищена кількість стронцію в хребетних організмах, що призводить до ламкості костей, рахіту й інших захворювань. У цих районах виникає ендемічне захворювання, відоме під назвою уровська хвороба, або хвороба Кашина–Бека, що виявляється в порушенні процесів окостеніння, росту і передчасного зношення кістково-суглобної системи та деформування суглобів. Це ендемічне захворювання виявили російські лікарі Н. Кашин і Є. Бек у районі р. Уров у Східному Сибіру [74].

Зазначимо також, що різні види рослин і тварин вибірково беруть із навколишнього природного середовища в тій чи іншій кількості окремі хімічні елементи, у тому числі мікроелементи. З огляду на це важливо, щоб у раціон харчування входили різноманітні продукти рослинного і тваринного походження [68, 88].

2.11. Біогеохімічні методи розшуків родовищ корисних копалин

Давно було відомо, що деякі види рослин можуть свідчити про збагачення ґрунтів окремими хімічними елементами. Наприклад, ще в давнину гірняки знали, що на ґрунтах, збагачених цинком, росте фіалка жовта (або галмейна; галмей – інша назва смітсоніту, каламіну), на ґрунтах збагачених манґаном, проростає наперстянка пурпурова та інші [93].

А. Сауков зі співавт. [93] у 1926 р. з'ясували, що на Кольському півострові рослинність над покладами апатитів розвинута ліпше.

Теоретичні основи біогеохімічних методів розшуків закладені В. Вернадським і його учнем О. Виноградовим. В основі біогеохімічних методів є чітко визначені факти прямої кореляції між вмістом хімічних елементів у рослинах та їхнім вмістом у ґрунтах або ж материнських породах, з яких вони утворилися.

Згідно з даними О. Виноградова [38], треба розрізняти два види концентрації елементів рослинами: перший, коли всі рослини конкретної місцевості мають підвищений вміст того чи іншого хімічного елемента, і другий – тільки окремий вид чи рід рослин селективно концентрує певний елемент.

Вплив підвищеного вмісту окремих елементів у ґрунтах виявляється й у появі характерних для конкретної місцевості біоценозів та морфологічних змінах як рослин, так і тварин, які споживають цю рослинність. Фіксують також відповідні зміни флори і фауни, які іноді мають характер ендемічних захворювань.

Особливо збільшується вміст хімічних елементів у рослинах тоді, коли корені рослин досягають рудних тіл чи породи, збагаченої рудними компонентами (табл. 5).

Таблиця 5

Вміст хімічних елементів у золі "нормальних" рослин та рослин, які ростуть над родовищами, % [93]

Хімічні елементи	Рослини, де нема родовищ	Рослини над родовищами	Ступінь концентрації
Ванадій	$5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	~ 100
Хром	$5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	~ 100
Манґан	$1 \cdot 10^{-2}$	10	1 000
Кобальт	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	~ 10
Нікель	$1 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	10
Мідь	$5 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-1}$	~ 100
Цинк	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0	100
Молібден	$5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	~ 100
Свинець	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	100
Уран	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-2}$	1 000

Як бачимо з табл. 5, у золі рослин, які ростуть над родовищами, вміст зазначених елементів у десять – тисячу разів перевищує нормальний фон для рослин. Вивчення вмісту хімічних елементів у рослинах і ґрунтах засвідчило, що біогеохімічний метод можна успішно використати під час розшуків родовищ V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb, U та ін.

Не тільки різні рослини, а й різні частини однієї рослини (корені, гілки, листя, насіння) концентрують різну кількість того чи іншого елемента. Зокрема, І. Бабічка, культивуючи на золотоносному шламі кукурудзу, виявила такі концентрації золота: на висушених квітах – 2 г/т, у сухих листях і стеблах – сліди, у коренях – 0,32 г/т, а в зернах – 60 г/т.

Вміст елементів у ґрунтах залежить також від їхнього механічного складу. Наприклад, Cu, Co, Ni, Zn, Mn та іншими елементами збагачуються тонкі фракції глин і органічні рештки речовин.

Суттєво на вміст елементів у ґрунтах впливають клімат, рельєф і рослинність.

Геоботанічний метод. Цей метод ґрунтується на використанні окремих видів рослин і їхніх морфологічних форм як індикаторів підвищеного чи зниженого вмісту хімічних елементів у ґрунтах та породах. Наприклад, деякі види папоротей і гвоздик ростуть переважно на серпентинітах, що містять нікель.

Над платиновими родовищами рослинності майже нема, бо немає потрібних для їхнього існування елементів. Подібна ситуація простежується над алмазоносними кімберлітами.

Рослини реагують на концентрації в субстраті тих чи інших хімічних елементів, унаслідок чого в них відбуваються морфологічні зміни: змінюється колір квітів і їхня форма, колір листя та ін. Наприклад, у разі надлишку манґану забарвлення квітів айстри і гвоздики стає інтенсивнішим, за надлишку бору листя деяких рослин стають темно-зеленими. На ґрунтах, збагачених ураном, торієм, утворюються ненормальні гіпертрофовані (гіганські чи карликові) форми рослин.

Для бітумінозних ґрунтів характерна поява своєрідних форм рослин, що відрізняються гігантизмом і потворністю. Це можна використати під час розшуків родовищ нафти і горючих газів. Наукові основи цього вчення закладені В. Докучаєвим і його учнями, особливо В. Вернадським, Б. Полиновим, О. Виноградовим. Пізніше їх розвивав А. Перельман.

Розділ 3

ГЕОХІМІЯ ГІДРОСФЕРИ

Гідросфера – водна оболонка Землі. Вона охоплює воду океанів, морів, озер, рік, водосховищ, боліт, підземні води, воду гірських порід і мінералів, ґрунтів, пари атмосфери, полюсів Землі й гірських вершин (сніг, лід). Вода входить до складу всіх живих організмів, без якої вони існувати не можуть.

У гірських породах вода міститься в мікротріщинах, а в мінералах – у зв'язаному стані – адсорбційна (глини), міжшарових позиціях шаруватих силікатів, кристалізаційна (гіпс) і конституційна (групи ОН у шаруватих силікатах).

Існує припущення, що основна маса гідросфери утворилася внаслідок дегазації мантії Землі. Вірогідно, що частина води має космічне походження. У космічному просторі містяться елементарні частини, у тому числі протони, нейтрони, електрони. Унаслідок з'єднання протона з електроном утворюється атом водню. Два атоми водню, з'єднуючись між собою, формують молекулу водню, а в процесі їхнього з'єднання з киснем утворюється вода.

Найбільше поширена океанічна і морська вода – 86,48 % від загальної маси гідросфери. Підземні води стратисфери становлять 12,16 %, лід – 1,33, а вода озер і рік – 0,03 % маси гідросфери.

В історії нашої планети значення води особливе. Нема на Землі природного тіла, яке могло б зрівнятися з нею за впливом на хід головних і найграндіозніших геологічних процесів. Вода відіграє важливу роль не тільки на земній поверхні, а й у глибинних частинах планети [51, 52].

Її участь у фізико-хімічних процесах у мантії Землі приводить до утворення магматичних розплавів, виверження вулканів, землетрусів та глибинних тектонічних розломів.

3.1. Вода — основа життя

Винятково важлива роль води в існуванні життя. Не менше $^{2}/_{3}$ маси всієї живої речовини, усіх організмів складається з живої води. Для багатьох водних організмів вона становить понад 99,5 % маси, а для сухопутних – не менше 60–65 %. За словами французького біолога Р. Дюбуа, життя – оживлена вода [51].

Вода може існувати без життя, однак життя без води існувати не може.

“Упродовж усього або майже всього геологічного часу, принаймні з середини архейської ери, ми всюди спостерігаємо одночасно і воду, і живу речовину і завжди бачимо їхній незмінний тісний зв’язок і взаємний величезний вплив. Їхня історія в земній корі нероздільна” [51, с. 120].

Поширене серед натуралістів і в популярній літературі припущення про те, що колись рослинне і тваринне життя було тільки в гідросфері, на думку В. Вернадського, хибне.

“Протягом усієї геологічної історії ми спостерігаємо тісний зв’язок води і життя як у водному середовищі, так і на суші”, – писав учений [51, с. 120].

Усі організми – і водні, і наземні – це напіврідкі, іноді рідкі водні колоїдні системи з різким переважанням хімічно вільної

або напіввільної рідкої води. Усі організми потребують для життя великої кількості води. Вода постійно в них входить і в іншому складі з них виходить. Живі організми безперервно зв'язані з навколишнім середовищем.

Вода в біосфері весь час перебуває в русі. Упродовж року через живу речовину проходить у сотні, можливо, тисячі разів більше води, ніж маса цієї речовини.

В організмах вода міститься в рідкій і газоподібній фазах. Рідка вода різко переважає й утворює золі та гелі, колоїдні рідини.

Склад води багатьох сухопутних живих організмів нагадує склад морської води. Основний субстрат життя – протоплазма – є водним колоїдним розчином.

Величезна кількість води, що міститься в організмах, має важливе значення в історії природних вод. Особливо яскраво це виявляється у водах суші, де вода всієї живої речовини становить тисячні частки всієї води суші.

Важлива ще й інша функція хімічної роботи живої речовини в історії природної води. Живі організми не тільки сприяють міграції її атомів, вони також здатні розкладати воду. Це видно хоча б з того, що вільний кисень, значення якого дуже важливе в історії планети, утворюють зелені рослини в процесі фотосинтезу.

Відношення між життям і безпосередньо з ним зв'язаної води визначає весь хімічний характер тропосфери, гідросфери і кори звітрювання. Механізм цього впливу зовсім інший для життя в океані й на суші. Усі живі організми між собою тісно пов'язані.

Організми містяться в усій океанічній воді, проте скупчуються в її верхній і донній частинах, утворюючи плівки згущення. Очевидно, головна маса води є в бактеріях. На жаль, відсоток води в бактеріях не відомий.

3.2. Фізико-хімічні властивості води

Вода H_2O складається з 11,11 % H і 88,89 % O, зв'язок між якими дуже міцний, ковалентний. У молекулах води велика полярність. Один кінець молекули має позитивний заряд, а інший – негативний. Залежно від температурних умов середовища вода перебуває в твердому (0 °C), рідкому (0–100 °C) і газоподібному (100 °C і більше) станах. У природі вода є у вигляді одиничних молекул, а також утворює асоціації молекул, що відповідають формулі $(H_2O)x$, де x = 1, 2, 3, 4... Агрегати молекул води можуть утворюватися і розпадатися.

Причиною асоціацій води є їхня висока полярність. На утворення асоціації молекул води впливає температура. У парі води містяться, головно, одиничні молекули і близько 2,5 % здвоєних.

Різні комбінації агрегатів молекул води виникають завдяки взаємному притяганню протилежних полюсів. Зв'язок між атомом водню і кисню в межах одної молекули води сильний, ковалентний, а між воднем одної молекули і киснем іншої молекули води слабкий, водневий. Ці зв'язки можна зобразити схематично (рис. 31) [75].

```
                H
                |
O — H. . .   O— H        H  —  O. . .   H
|                                |       |
H                                H. . .  O  —  H
```

Рис. 31. Будова молекул води з ковалентним — і водневим ... зв'язками

Подібним способом завдяки водневим зв'язкам можуть утворюватися агрегати води з трьох, чотирьох і більше молекул. Вони можуть порівняно легко виникати і розпадатися, потім знову формуватися в інших комбінаціях. Найбільш стійкі здвоєні молекули води з двома водневими зв'язками.

Чиста вода в тонкому шарі безбарвна, а в грубих шарах голубувато-зелена. Вона має найбільшу теплоємність з усіх рід-

ких і твердих тіл. Для її нагрівання потрібно затратити більше тепла, ніж для нагрівання будь-якого іншого тіла. Зате в разі охолодження вона віддає більше тепла, ніж інші тіла.

Як відомо, за температури 0 °С вода замерзає, перетворюється в лід. Густина льоду (0,92 г/см^3) значно менша, ніж густина рідкої води (1,00 г/см^3). Ця властивість води має дуже важливе значення для життя різних організмів у воді. Завдяки цьому лід великих рік і озер, залишається на поверхні води й оберігає її глибші шари від замерзання, де існує життя.

На життя організмів впливає ізотопний склад води. Водень складається з трьох ізотопів: ^{1}H (протій) – 99,9844 %, ^{2}H (D) дейтерій – 0,0156 %, ^{3}H (тритій) – сліди. Тритій утворюється в іоносфері; один атом тритію припадає на 10^{18} атомів водню. Він радіоактивний, період його піврозпаду – 12,24 року. Ізотопний склад кисню: ^{16}O – 99,759 %, ^{17}O – 0,0374 %, ^{18}O – 0,2036 %.

З двох ізотопів водню і трьох ізотопів кисню утворюється дев'ять ізотопних різновидів води:

$$^1H_2{}^{16}O,\ ^1H_2{}^{17}O,\ ^1H_2{}^{18}O;$$
$$^1HD^{16}O,\ ^1HD^{17}O,\ ^1HD^{18}O;$$
$$D_2{}^{16}O,\ D_2{}^{17}O,\ D_2{}^{18}O.$$

Із них найбільше поширений ізотопний різновид води, що складається з легкого ізотопу водню і легкого ізотопу кисню – $^1H_2{}^{16}O$ (99,73 %). Вода, до складу якої входить дейтерій, не підтримує життя. Таку воду називають важкою. Очевидно, важка вода концентрується в соляних басейнах і метаморфічних породах.

За кольором, запахом і смаком важка вода не відрізняється від звичайної живої води. З давніх-давен у народі існують легенди про живу і мертву воду. Тепер на підставі вивчення ізотопного складу води з'ясовано, що до складу мертвої води входить дейтерій. Важка вода пригнічено впливає на обмінні процеси в живих організмах і спричиняє в клітинах незворотні зміни, сприяє старінню організму.

Вміст важкої води в природі дуже нерівномірний. Найменше важкої води в снігу, дощовій і поверхневій воді, значно більше – в океані та мінералах метаморфічного походження. Вміст важкої води в оз. Байкал зростає з глибиною. Можливо, вона надходить у донну частину озера з давніх метаморфічних комплексів порід або внаслідок диференціації води.

Отже, вода має дуже важливе значення в геологічній історії земної кори, у виникненні життя на Землі, у формуванні фізичного і хімічного середовища, клімату і погоди на нашій планеті.

У природних водах завжди містяться розчинені солі, гази й органічні речовини. Їхня кількість і склад змінюються залежно від водних басейнів і навколишнього середовища.

3.3. Геохімія океанічної води

Головну масу гідросфери становить вода морів і океанів. У них зосереджено 86,48 % води від загальної маси гідросфери. Океани і моря займають площу 70,8 % поверхні Землі, а на частку материків припадає лише 29,2 % площі.

Однією з особливостей океанічної води є її сольовий склад. Солоність океанічної води досить стала і становить 35 г/л (35 ‰). Незначне її зниження відбувається з глибиною, а підвищення – у зоні тропіків.

Середній хімічний склад океанічної води наведено в табл. 6. Без сумніву, в океанічній воді містяться всі хімічні елементи Періодичної системи. Значна їхня частина є в дуже малій кількості. Згодом з удосконаленням аналітичних методів їх зможуть визначити. Як уважав В. Вернадський, у кожній краплі морської води є всі хімічні елементи.

Хімічний склад океанічної води розділено за декадами В. Вернадського (табл. 7). Як бачимо з табл. 7, головні компо-

Таблиця 6

Середній хімічний елементарний склад океанічної води, % (за О. Виноградовим) [39]

Елемент	Вміст, %	Елемент	Вміст, %	Елемент	Вміст, %	Елемент	Вміст, %
H	–	Cr	$2\cdot10^{-9}$	Pd	–	Lu	$1\cdot10^{-10}$
He	–	Mn	$2\cdot10^{-7}$	Ag	$3\cdot10^{-8}$	Hf	–
Li	$1{,}5\cdot10^{-5}$	Fe	$1\cdot10^{-6}$	Cd	$1\cdot10^{-8}$	Ta	–
Be	$6\cdot10^{-11}$	Co	$5\cdot10^{-8}$	In	$1\cdot10^{-9}$	W	$1\cdot10^{-5}$
B	$4{,}6\cdot10^{-4}$	Ni	$2\cdot10^{-7}$	Sn	$3\cdot10^{-7}$	Re	–
N	–	Cu	$3\cdot10^{-7}$	Sb	$5\cdot10^{-8}$	Os	–
O	–	Zn	$1\cdot10^{-6}$	Te	–	Ir	–
F	$1{,}3\cdot10^{-4}$	Ga	$3\cdot10^{-9}$	J	$5\cdot10^{-6}$	Pt	–
Ne	–	Ge	$6\cdot10^{-9}$	Cs	$3{,}7\cdot10^{-8}$	Au	$4\cdot10^{-10}$
Na	1,03534	As	$1\cdot10^{-7}$	Ba	$2\cdot10^{-6}$	Hg	$3\cdot10^{-9}$
Mg	0,1297	Se	$1\cdot10^{-8}$	La	$2{,}9\cdot10^{-10}$	Tl	$1\cdot10^{-9}$
Al	$1\cdot10^{-6}$	Br	$6{,}6\cdot10^{-3}$	Ce	$1{,}3\cdot10^{-10}$	Pb	$3\cdot10^{-9}$
Si	$3\cdot10^{-4}$	Kr	–	Pr	$6\cdot10^{-11}$	Bi	$2\cdot10^{-8}$
P	$7\cdot10^{-6}$	Rb	$2\cdot10^{-5}$	Nd	$2{,}3\cdot10^{-11}$	Po	–
S	0,089	Sr	$8\cdot10^{-4}$	Sm	$4{,}2\cdot10^{-11}$	At	–
Cl	1,93534	Y	$3\cdot10^{-8}$	Eu	$1{,}1\cdot10^{-10}$	Rn	$6\cdot10^{-20}$
Ar	–	Zr	$5\cdot10^{-9}$	Gd	$6\cdot10^{-11}$	Fr	–
K	0,03875	Nb	$1\cdot10^{-9}$	Dy	$7{,}3\cdot10^{-11}$	Ra	$1\cdot10^{-14}$
Ca	0,0408	Mo	$3\cdot10^{-6}$	Ho	$2{,}2\cdot10^{-11}$	Ac	$2\cdot10^{-20}$
Sc	$4\cdot10^{-9}$	Te	–	Er	$6\cdot10^{-11}$	Th	$1\cdot10^{-9}$
Ti	$1\cdot10^{-7}$	Ru	–	Tm	$1\cdot10^{-11}$	Pa	$5\cdot10^{-15}$
V	$3\cdot10^{-7}$	Rh	–	Yb	$5\cdot10^{-11}$	U	$3\cdot10^{-7}$

ненти океанічної води – Na, Cl, Mg, S, Ca, K. Вони є в іонному стані Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-} й утворюють головну сольову масу океанічної води, %: NaCl – 78,32; $MgCl_2$ – 9,44; $MgSO_4$ – 6,4; $CaSO_4$ – 3,94; KCl – 1,69; $CaCO_3$ – 0,21.

На відміну від океанічної, солоність морської води змінюється в досить широких межах залежно від клімату і привнесення річкових вод. Наприклад, солоність води Чорного моря біля гирла р. Дніпро становить 5–6 %, а на значній відстані від суші – близько 17 %. Вода морів і океанів містить гази – O_2, CO_2, N_2, іноді H_2S та ін.

Вільний кисень утворюється у верхній частині водних басейнів у процесі фотосинтезу зелених рослин. Витрачається кисень у процесі дихання тварин і окиснення органічних решток. Вміст O_2 в морях і океанах у середньому становить 7–8 мл/л і зменшується з підвищенням температури води та з глибиною до 3,0–0,5 мл/л.

Вміст вуглекислого газу в морях і океанах становить у середньому 34–56 мл/л. Вуглекислий газ відіграє важливу роль у життєдіяльності рослинних організмів та утворенні біомаси фітопланктону в процесі фотосинтезу.

Океанічна вода містить також N_2 і сліди інертних газів, які дифундують з глибинних частин Землі по тектонічних розривних порушеннях.

Формування соляної маси океанічної води О. Виноградов пов'язував з процесами звітрювання гірських порід суші і привнесенням продуктів звітрювання водними потоками в океани і моря та дегазацією глибинних частин Землі [39]. Є припущення, що катіонна частина хімічних елементів пов'язана зі звітрюванням гірських порід, а аніонна – головно, з процесами дегазації.

Таблиця 7

Розподіл середнього вмісту хімічних елементів в океанічній воді за декадами (за даними кларків О. Виноградова)

Декада	Вміст	Елементи
1	$1–10^{-1}$	Na, Cl, Mg
2	$10^{-1}–10^{-2}$	S, K, Ca
3	$10^{-2}–10^{-3}$	Br
4	$10^{-3}–10^{-4}$	B, Si, F, Sr
5	$10^{-4}–10^{-5}$	Li, Rb, W
6	$10^{-5}–10^{-6}$	Al, P, Fe, Zn, Mo, J, Ba
7	$10^{-6}–10^{-7}$	Ti, V, Mn, Ni, Cu, As, Sn, U
8	$10^{-7}–10^{-8}$	Co, Se, Y, Ag, Cd, Sb, Cs, Bi
9	$10^{-8}–10^{-9}$	Sc, Cr, Ga, Ge, Zr, Nb, In, Hg, Tl, Pb, Th
10	$10^{-9}–10^{-10}$	La, Ce, Eu, Lu, Au
11	$10^{-10}–10^{-11}$	Be, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb
14	$10^{-13}–10^{-14}$	Ra
15	$10^{-14}–10^{-15}$	Pa
20	$10^{-19}–10^{-20}$	Rn, Ac

Сучасне дно океанів покрите численними конусами вулканів. Зокрема, у Тихому океані налічують тисячі вулканічних гір. Нерідко підводний вулканізм в океанах виявляється і в наш час, спричиняючи гігантські цунамі, які завдають великого руйнування. Підводний вулканізм отруює товщі води токсичними газами й створює місцями нові острови.

3.3.1. Форми знаходження хімічних елементів в океанічній воді

Моря й океани містять колосальні запаси хімічних і мінеральних ресурсів, які частково вже використовує людство. Вони дуже багаті на різноманітні продукти харчування. З огляду на це дослідження форм хімічних елементів у морській воді має важливе геохімічне і біохімічне значення.

У морській воді, як і в будь-якій гірській породі, за даними В. Вернадського [29], містяться всі хімічні елементи Періодичної системи. Проте їхній вміст дуже нерівномірний. Найбільше іонів десяти хімічних елементів: Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^{+}, Sr^{2+}, Cl^{-}, SO^{2-}_{4}, Br^{-}, HCO^{-}_{3}, CO^{2-}_{3}, $B(OH)_2O^{-}$. У сумі вони становлять понад 99,9 % соляної маси морської води. Інші елементи містяться в морській воді в десятитисячних-мільярдних і менших частках відсотка [26, 47, 103, 110]. Це так звані мікроелементи. Вони беруть активну участь у геохімічних і біохімічних процесах.

Поки що в морській воді не виявлено таких надзвичайно рідкісних радіоактивних елементів, як Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, які містяться в уранових рудах і утворюються внаслідок розпаду ізотопів ^{238}U, ^{235}U і ^{232}Th, а також елементів групи платини – Ru, Rh та деяких інших. Однак безсумнівно, що з часом, коли буде розроблено дуже чутливі методи аналізу, їх у морській воді визначать.

С. Бруєвич [26], аналізуючи стан вивчення хімії моря, зазначив, що серед мікроелементів особливий інтерес дослідники виявляли до C, N, P, Si, Fe, Mn і деяких інших елементів, які найбільше пов'язані з біологічною продуктивністю морів та океанів і вивчення яких становить найбільшу практичну цінність.

Останніми десятиріччями простежується поширення праць з вивчення мікроелементів, що, головно, пов'язане з питаннями екології морських організмів, їхнього харчування, а загалом – з біохімією моря.

На думку С. Бруєвича [26], найбільше потрібно форсувати дослідження мікроелементів у концентраціях $< 10^{-6}$ % (As, Zn, Al, Cu, Pb, Se, Cs, U, Mo, Ga, Ni, V, Co, Re, Ag, Au, рідкісноземельні елементи та ін.), геохімія яких у морській воді вивчена слабко.

Дуже важливий напрям дослідження геохімії мікроелементів – вивчення їхніх форм у морській воді [26].

Ці дані мають важливе значення для пізнання не тільки біохімічних, а й геохімічних процесів, які відбуваються в морській воді і донних осадах.

Дослідження хімії і геохімії мікроелементів у морській воді пов'язане з багатьма труднощами, що зумовлено їхнім ультрамалим вмістом, різноманітністю форм і складною кінетикою перетворення.

Хімічні елементи за формою в морській воді поділяють на розчинні та суспензійні, а в кожній з них виділяють ще декілька форм [1].

У розчинній формі елементи перебувають у вигляді простих і комплексних іонів. Вони існують в окиснених та відновлених формах. З огляду на високу окиснювану здатність аерованої морської води дослідники вважають, що співвідношення між окисненими і відновленими формами зсунуте в бік переважно форм окиснених. Тому індивідуальні йони стійкі в таких ступенях окиснення, як Mn^{4+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}. У складі кисневмісних іонів елементи виявляють максимальний ступінь окиснення: CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}.

Для вивчення комплексних аніонів, представлених елементами з головними аніонами морської води (Cl^-, SO^{2-}_4, HCO^-_3, CO^{2-}_3, OH^-), виконано термодинамічні розрахунки з використанням коефіцієнтів активності йонів і констант стійкості сполук [1].

Форми йонів і сполук хімічних елементів у морській воді, за даними багатьох дослідників [1, 39, 47, 59, 103, 110], наведено в табл. 8.

Згідно з основним законом геохімії, наявність хімічних елементів у земній корі (і в морській воді) залежить від будови їхніх атомів. А будова атомів чітко простежена на підставі Періодичної системи елементів.

З огляду на це ми спробували з'ясувати форми знаходження хімічних елементів у морській воді залежно від їхнього положення в Періодичній системі [11].

На хімічні властивості елементів, у тому числі на їхні форми впливає будова електронних оболонок, особливо зовнішньої, яка найбільше визначає металеві й неметалеві властивості елементів та їхні зв'язки в сполуках і мінералах.

Саме від будови зовнішньої електронної оболонки залежать форми елементів у морській воді та в інших природних водах, які між собою тісно пов'язані.

У морській воді одні хімічні елементи перебувають в формі простих іонів, інші – у вигляді комплексних аніонів та різних сполук і нейтральних атомів.

Загальновідомо, що характерною особливістю металів є здатність їхніх атомів порівняно легко віддавати зовнішні електрони і перетворюватися в позитивно заряджені йони (катіони), а неметали, навпаки, здатні приєднувати електрони з утворенням негативних іонів (аніонів). Для відриву електрона від нейтрального атома з перетворенням його в позитивно заряджений іон треба затратити енергію (енергію іонізації), що кількісно дорівнює потенціалу іонізації. У випадку затрачання певної енергії можна відірвати від атома один, два, три і більше електронів. З огляду на це говорять про перший потенціал іонізації (енергія відриву від нейтрального атома першого електрона), другий потенціал іонізації (енергія відриву від однозарядного йона другого електрона) і т. д. У міру послідовного відривання електронів від атома позитивний заряд іонів зростає. Для відривання кожного наступного електрона потрібно затратити щораз більше енергії.

Деякі атоми хімічних елементів можуть не тільки віддавати, а й приєднувати електрони. Енергія, що виділяється в разі приєднання електрона до вільного атома, відома як спорідненість атома до електрона. Найбільшу спорідненість до електрона мають галогени.

На йонні форми хімічних елементів у морській воді впливає також іонний потенціал, який є співвідношенням валентності йона до його радіуса (W/R).

Для з'ясування залежності форм хімічних елементів у морській воді від їхніх потенціалів іонізації та йонного потенціалу ми згрупували хімічні елементи по підгрупах Періодичної системи (див. табл. 8). Для лужних металів наведено значення першого потенціалу іонізації, для лужноземельних елементів – сумарне значення першого і другого, для елементів третьої–шостої груп – відповідно, сумарні значення потенціалів іонізації, що дорівнюють порядковому номеру їхніх груп [103].

Встановлено, що лужні метали, які мають малі значення потенціалу іонізації та йонного потенціалу, у морській воді перебувають винятково в формі однозарядних катіонів.

Сума потенціалів іонізації та йонні потенціали лужноземельних елементів значно вищі. Ці елементи, крім берилію, також перебувають у формі простих іонів (двозарядних катіонів). Проте зі збільшенням суми потенціалів іонізації понад 28 еВ та йонного потенціалу понад 2,7 елементи утворюють комплексні аніони. Це зумовлено тим, що для утворення комплексів, зв'язок у яких, головно, ковалентний, потрібно затратити значно менше енергії, ніж для відривання від атомів трьох і більше електронів.

Зазначимо, що хоча срібло і золото, подібно до лужних металів, мають на зовнішньому шарі по одному електрону, а ртуть, подібно до лужноземельних металів, – два, проте на передостанньому шарі містять не вісім, а вісімнадцять електронів. Вони належать до перехідних елементів, у яких металева активність значно менша. Характерною їхньою особливістю є схильність до утворення комплексів. Тому, незважаючи на невисокі значення потенціалів іонізації та йонного потенціалу, у

морській воді, де високий вміст хлорид-іонів, вони утворюють комплекси: $AgCl^-_2$, $AgCl^{2-}_3$, $AuCl^-_2$, $HgCl^-_3$, $HgCl^{2-}_4$ [1, 110].

Якщо зіставити значення потенціалів іонізації та йонного потенціалу хімічних елементів з їхніми формами в морській воді, то можна дійти висновку, що елементи, які мають валентність +3, +4, +5, +6, містяться в морській воді й, очевидно, в інших природних водах у вигляді комплексів (див. табл. 8).

Щодо галогенів, то зазначимо, що спорідненість атомів фтору, хлору, брому і йоду до електрона незначна (3,94–3,30 еВ), а їхні йонні потенціали теж дуже низькі (0,75–0,45). Тому вони містяться в морській воді у формі однозарядних аніонів. Для йоду також характерна валентність +5. У такому разі він утворює комплексний аніон JO^-_3.

Інертні гази – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, маючи завершену восьмиелектронну будову зовнішньої оболонки, містяться в природних умовах, у тому числі в морській воді, винятково в формі нейтральних атомів.

Отже, на підставі Періодичної системи елементів та їхніх потенціалів іонізації і йонного потенціалу теоретично обґрунтовано форми хімічних елементів у морській воді [110].

Одержані дані можна використати для дослідження ще не вивчених у морській воді форм цирконію, телуру, гафнію, танталу, ренію, багатьох рідкісноземельних та інших елементів, а також для уточнення раніше визначених форм деяких елементів, що є сумнівними.

Наприклад, як випливає з поведінки телуру в екзогенних умовах і високих значень його потенціалів іонізації (162,8 еВ), у морській воді він, найімовірніше, перебуває у формі TeO^{2-}_4.

З огляду на високі значення потенціалів іонізації (44,75 еВ) та йонного потенціалу (3,61) скандію, його наявність у морській воді в формі Sc^{3+} навряд чи можлива.

Зазначимо, що М. Сливко [99] виявив взаємозв'язок між положенням хімічних елементів у Періодичній системі та ізоморфізмом, а Є. Вульчин [40] з'ясував вплив фізико-хімічних властивостей елементів залежно від їхнього положення в Періодичній системі на фізико-хімічні процеси мінералоутворення.

Виконані дослідження ще раз засвідчують, що Періодична система елементів – фундаментальний закон, на якому ґрунтуються всі природничі науки.

Таблиця 8

Взаємозв'язок між потенціалами іонізації та йонним потенціалом хімічних елементів і їхніми формами в морській воді

Група	Елемент	Валентність	Потенціал іонізації, ев	Іонний потенціал, W/R	Форми в морській воді [1, 39, 47, 59, 103, 110]
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
I a	Li	Li^+	5,39	1,47	Li^+
	Na	Na^+	5,14	1,02	Na^+
	K	K^+	4,34	0,75	K^+
	Rb	Rb^+	4,18	0,67	Rb^+
	Cs	Cs^+	3,89	0,61	Cs^+
II a	Be	Be^{2+}	27,52	5,88	$Be(OH)^+$, $Be(OH)_2$
	Mg	Mg^{2+}	22,67	2,70	Mg^{2+}, $MgSO_4$
	Ca	Ca^{2+}	17,98	1,92	Ca^{2+}, $CaSO_4$
	Sr	Sr^{2+}	16,72	1,67	Sr^{2+}, $SrSO_4$
	Ba	Ba^{2+}	15,81	1,45	Ba^{2+}, $BaSO_4$
	Ra	Ra^{2+}	15,42	1,39	Ra^{2+}, $RaSO_4$
III a	B	B^{3+}	71,37	14,28	$B(OH)_3$, $B(OH)_2O^-$
	Al	Al^{3+}	53,24	5,26	$Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$
	Ga	Ga^{3+}	57,21	4,84	$Ga(OH)_4^-$
	In	In^{3+}	52,64	3,26	$In(OH)_6^{3-}$
	Tl	Tl^{3+}	6,11	0,74	Tl^+

Продовження табл. 8

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
IV a	C	C^{4+}	147,98	26,67	HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_2CO_3, CO_2
	Si	Si^{4+}	103,08	10,26	$Si(OH)_4$, $Si(OH)_3O^-$
	Ge	Ge^{4+}	103,72	9,09	$Ge(OH)_4$, $Ge(OH)_3O^-$
	Sn	Sn^{2+}	21,93	1,96	$SnCl_2$, $SnCl_3^-$
	Pb	Pb^{2+}	22,45	1,59	Pb^{2+}, $PbCl^+$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$, $PbSO_4$, $PbCO_3$
V a	N	N^{5+}	265,88	33,33	NO_3^-, NO_2^+, NH_4^+, N_2
	P	P^{5+}	176,72	14,28	HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, PO_4^{3-}, H_3PO_4
	As	As^{5+} As^{3+}	168,11 56,81	10,64 4,35	$HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_4 H_3AsO_3
	Sb	Sb^{5+} Sb^{3+}	158,04 50,14	8,06 3,33	$Sb(OH)_6^-$ SbO^+
	Bi	Bi^{3+}	52,22	2,50	BiO^+, $Bi(OH)_2^+$
VI a	S	S^{6+}	276,35	20,0	SO_4^{2-}, H_2S
	Se	Se^{6+} Se^{4+}	256,55 106,15	17,14 5,80	SeO_4^{2-} SeO_3^{2-}, $HSeO_3^-$
VII a	F*	F^-	3,94	0,75	F^-
	Cl	Cl^-	3,70	0,55	Cl^-
	Br	Br^-	3,64	0,51	Br^-
	I	I^- I^{5+}	3,30 175,44	0,45 ≈5,10	I^- IO_3^-
I б	Cu	Cu^{2+}	28,01	2,50	$Cu(OH)_2$, Cu^{2+}, $CuCO_3$, $CuSO_4$
	Ag	Ag^+	7,57	0,88	$AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$
	Au	Au^+	9,22	0,73	$AuCl_2^-$
II б	Zn	Zn^{2+}	27,35	2,41	$Zn(OH)_2$, Zn^{2+}, $ZnCl^+$, $ZnSO_4$
	Cd	Cd^{2+}	25,89	2,02	Cd^{2+}, $CdCl_2$, $CdCl^+$, $CdSO_4$
	Hg	Hg^{2+}	29,18	1,78	$HgCl_4^{2-}$, $HgCl_3^-$

Закінчення табл. 8

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
III б	Sc	Sc^{3+}	44,75	3,61	$Sc(OH)_3$, Sc^{3+}(?)
	Y	Y^{3+}	39,11	3,09	$Y(OH)_3$
	La	La^{3+}	36,21	2,91	$La(OH)_3$
	Ce	Ce^{3+}	38,71	2,97	$Ce(OH)_3$
	Th	Th^{4+}	67,09	4,21	$Th(OH)_4$
	U	U^{6+}	-	7,23	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$
IV б	Ti	Ti^{4+}	91,78	6,25	H_4TiO_4
V б	V	V^{5+}	163,84	8,47	$VO_2(OH)_3^{2-}$, $H_2VO_4^-$, $H_3V_2O_7^-$
	Nb	Nb^{5+}	137,18	7,58	NbO_2^+
VI б	Cr	Cr^{6+} Cr^{3+}	178,25 54,25	11,54 4,69	CrO_4^{2-} $Cr(OH)_3$
	Mo	Mo^{6+}	227,05	9,23	MoO_4^{2-}
	W	W^{6+}	193,68	9,23	WO_4^{2-}
VII б	Mn	Mn^{2+}	23,07	2,20	Mn^{2+}, $MnCl^+$, $MnSO_4$
VIII б	Fe	Fe^{3+}	54,72	4,48	$Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$
	Co	Co^{2+}	24,91	2,56	Co^{2+}, $CoSO_4$
	Ni	Ni^{2+}	25,78	2,70	Ni^{2+}, $NiSO_4$

* Для галогенів наведено енергію спорідненості атома до електрона.

3.4. Області морів і океанів, збагачені життям

Усі моря й океани наповнені життям. Звичайно життя в них розподілене нерівномірно. Найбільша концентрація живих організмів є у верхній частині морів і океанів до глибини 100 м і в донній частині. В. Вернадський назвав ці зони “плівками життя”. Уся поверхня морів і океанів збагачена зеленою рослинніс-

тю – водоростями і травами. Це найголовніша зона життя. Хлорофільний планктон виробляє органічну речовину і вільний кисень, які слугують продуктами харчування і дихання для всіх різноманітних видів тваринного світу.

З фітопланктоном тісно пов'язаний зоопланктон, серед якого переважають риби, ракоподібні, морські зірки та ін. У планктоні також багато мікроорганізмів. Ця планктонна "плівка" є дуже важливою частиною біосфери, усієї водної товщі морів і океанів [29].

Друга "плівка життя" – донна частина морів і океанів. Її розділяють на дві частини. У верхній частині, де є вільний кисень, існує багата фауна – бентос, серед якого розрізняють тваринний (зообентос) і рослинний (фітобентос). Бентосні форми організмів живуть на поверхні осадів. Вони можуть вести рухомий, малорухомий і нерухомий спосіб життя. Серед них є хижаки, які харчуються іншими тваринами, рослиноїдні і детритоїдні (харчуються органічними рештками). Деякі тваринні організми належать до планктонобентосних, які живуть як на дні басейнів, так і у водному середовищі вище від дна.

У морях бентос представлений, головно, форамініферами, губками, кишковопорожнинними, моховатками, молюсками, ракоподібними, голкошкірими, рибами та ін.

Головна маса зообентосу також приурочена до мілководних районів.

Із рослинних організмів головну масу бентосу в морях становлять водорості (діатомові зелені, бурі, червоні). Нижче від бентосу, у шарі мулу, де немає вільного кисню, живуть бактерії. Вони мають велику геохімічну енергію.

Крім двох найважливіших "плівок життя", В. Вернадський виділив ще дві зони згущення життя – прибережну і саргасову.

У прибережних зонах розвивається різноманітний фітобентос, особливо на скелястих і кам'янистих ділянках дна.

Є район, де водорості утворюють плавучі маси у відкритому Атлантичному океані. Він відомий як Саргасове море. У ньому простежуються великі скупчення водоростей на поверхні і близько до поверхні води. У цій зоні також є багато різноманітних тваринних організмів [29].

Отже, моря й океани проникнуті різноманітним життям, яке відіграє надзвичайно важливу роль у геохімії біосфери і в зміні зовнішнього вигляду нашої планети.

3.5. Хімічний склад організмів моря

Одним з головних завдань вивчення біосфери, на думку В. Вернадського, є визначення хімічного складу живих організмів та їхньої маси. Тепер, завдяки дослідженням багатьох учених, визначено середній хімічний склад рослинних і тваринних організмів моря. У табл. 9, 10 наведено лише найбільш поширені елементи живих речовин. Як бачимо, серед них переважають легкі хімічні елементи: Na, Mg, Si, P, S, які містяться на початку Періодичної системи. Головними є H, C, O, які тут не наведені, проте вони є основою життя, про що вже сказано раніше.

У всіх живих організмах у вигляді слідів наявні всі інші хімічні елементи.

Ті елементи, які містяться в тілах усіх без винятку живих організмів, В. Вернадський називав концентраційними функціями першого роду, а елементи, які той чи інший організм вибірково бере з навколишнього середовища для своїх потреб, – концентраційними функціями другого роду.

Природні хімічні сполуки живої речовини різко відрізняються від мінералів. Вибір процесами життя з навколишнього середовища певних хімічних елементів, які формують тіла тварин і рослин, є яскравим проявом життя.

Таблиця 9

Вміст хімічних елементів у морських організмах, % на суху речовину [103]

Елемент	Океанічна вода	Морські водорості	Коефіцієнт концентрації	Морські тварини	Коефіцієнт концентрації	Бактерії	Коефіцієнт концентрації
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
C	–	34,5	–	40,0	–	54,0	–
O	–	47,5	–	40,0	–	23,0	–
N	–	1,5	–	7,5	–	9,6	–
H	–	4,1	–	5,2	–	7,4	–
Ca	0,0408	1,0	24,5	0,15–2,0	4–49	0,51	12,5
Mg	0,1297	0,52	4,0	0,5	3,8	0,70	5,4
Na	1,03534	3,3	3,2	0,4–4,8	0,4–4,6	0,46	0,4
K	0,03875	5,2	134	0,5–3,0	13–77	11,50	297
P	$7\cdot10^{-6}$	0,35	$5\cdot10^{4}$	0,4–1,8	$6\cdot10^{4}$–$2\cdot10^{5}$	3,0	$4\cdot10^{5}$
S	0,089	1,2	13,5	0,5–1,9	5,6–21	0,53	≈ 6
Cl	1,93534	0,47	0,2	0,5–9,0	0,2–4,6	0,23	0,1
Si	$3\cdot10^{-4}$	0,15–2,0	$5\cdot10^{2}$–$6\cdot10^{3}$	$(0,7–10)\cdot10^{-2}$	23–330	0,018	60
Fe	$1\cdot10^{-6}$	0,07	$7\cdot10^{4}$	$4\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{4}$	0,025	$25\cdot10^{3}$

Закінчення табл. 9

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
Cu	$3\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{3}$	$(0,4–5)\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{3}–3\cdot10^{4}$	$(3,7–12)\cdot10^{-3}$	$(1–4)\cdot10^{4}$
Zn	$1\cdot10^{-6}$	$1,5\cdot10^{-2}$	$15\cdot10^{3}$	$(0,6–150)\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{2}–1\cdot10^{5}$	$(0,1–28)\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{3}–3\cdot10^{4}$
Sr	$8\cdot10^{-4}$	$(2,6–14)\cdot10^{-2}$	32–175	$(0,2–5)\cdot10^{-2}$	2,5–62	$(2,7–30)\cdot10^{-3}$	3–37
F	$1,3\cdot10^{-4}$	$4,5\cdot10^{-4}$	3,5	$2\cdot10^{-4}$	1,5	–	–
Br	$6,6\cdot10^{-3}$	$7,4\cdot10^{-2}$	11	$(0,6–10)\cdot10^{-2}$	1–15	–	–
J	$5\cdot10^{-6}$	$(0,3–15)\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{2}–3\cdot10^{4}$	$(1–150)\cdot10^{-4}$	$20–3\cdot10^{3}$	–	–
Mn	$2\cdot10^{-7}$	$5,3\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{4}$	$(1–60)\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{2}–3\cdot10^{4}$	$(3–7,5)\cdot10^{-3}$	$(1,5–3,7)\cdot10^{4}$
B	$4,6\cdot10^{-4}$	$1,2\cdot10^{-2}$	26	$(2–5)\cdot10^{-3}$	4–11	$(5,5–14)\cdot10^{-4}$	1,2–3
Al	$1\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{3}$	$(1–5)\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{3}–5\cdot10^{3}$	$(10–21)\cdot10^{-3}$	$(1–2)\cdot10^{4}$
Ba	$2\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{3}$	$(2–30)\cdot10^{-2}$	10–150	$(18–90)\cdot10^{-3}$	$9\cdot10^{3}–4\cdot10^{4}$
As	$1\cdot10^{-7}$	$2,5\cdot10^{-5}$	250	$(0,5–30)\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{3}–3\cdot10^{5}$	–	–

Хімічні сполуки живої речовини різко відрізняються від мінералів. Нині хімічним синтезом одержано чимало хімічних сполук. Проте в живих організмах існують сполуки, які не повторюються в закостенілій природі, – білки, вуглеводні та ін. Вони утворюються тільки в живих організмах. Існує також відмінність у кількості: якщо кількість мінеральних видів ледве досягає 4 000–5 000 (точно не відомо), то кількість природних органічних сполук – сотні тисяч–мільйони.

Таблиця 10

Хімічний склад планктону, % на суху масу [103]

Елемент	Океанічна вода	Фіто-планктон	Коефіцієнт концен-трації	Зоо-планктон	Коефіцієнт концен-трації
Si	$3\cdot10^{-4}$	5,8	$19\cdot10^{3}$	–	–
Na	1,03534	1,1	1,0	6,8	6,5
K	0,03875	1,2	31	1,1	28
Mg	0,1297	1,4	11	0,85	6,5
Ca	0,0408	0,61	15	1,5	37
Sr	$8\cdot10^{-4}$	0,032	40	0,044	55
Ba	$2\cdot10^{-6}$	0,011	$5,5\cdot10^{3}$	$25\cdot10^{-4}$	$1,2\cdot10^{3}$
Al	$1\cdot10^{-6}$	0,2	$2\cdot10^{4}$	$23\cdot10^{-4}$	$2,3\cdot10^{3}$
Fe	$1\cdot10^{-6}$	0,065	$6,5\cdot10^{4}$	$96\cdot10^{-4}$	$9,6\cdot10^{3}$
Mn	$2\cdot10^{-7}$	$9\cdot10^{-4}$	$4,5\cdot10^{3}$	$4\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{3}$
Ti	$1\cdot10^{-7}$	$30\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{4}$	–	–
Cr	$2\cdot10^{-9}$	$4\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{5}$	–	–
Cu	$3\cdot10^{-7}$	$8,5\cdot10^{-4}$	$2,8\cdot10^{3}$	$14\cdot10^{-4}$	$4,6\cdot10^{3}$
Ni	$2\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{3}$	$6\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{3}$
Zn	$1\cdot10^{-6}$	$54\cdot10^{-4}$	$5,4\cdot10^{3}$	$120\cdot10^{-4}$	$12\cdot10^{3}$
Ag	$3\cdot10^{-8}$	$0,4\cdot10^{-4}$	$1,3\cdot10^{3}$	$0,1\cdot10^{-4}$	330
Cd	$1\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{4}$	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{4}$
Pb	$3\cdot10^{-9}$	$8\cdot10^{-4}$	$2,6\cdot10^{5}$	$2\cdot10^{-4}$	$6,6\cdot10^{4}$

Услід за В. Вернадським [53], однак на підставі значно більшої кількості аналізів, ми розрахували коефіцієнти концентрації хімічних елементів у рослинних і тваринних організмах щодо їхнього вмісту в океанічній воді (див. табл. 9, 10). Як бачимо з таблиць, живі організми концентрують з води для своїх потреб Ca, K, S, Sr, Br, B у десятки–сотні разів, а P, Cu, Zn, J, Mn, Al, As – у тисячі–сотні тисяч разів більше від їхнього вмісту у воді.

Проте кожний вид організмів має свої індивідуальні внутрішні властивості й хімічний склад. Наприклад, ламінарії нагромаджують з морської води до 1 % йоду, а деякі губки – до 8,5 % у скелетному спонгіні (В. Ковальський, 1972).

3.6. Геохімія континентальних вод

До континентальних вод належать води, які тісно пов'язані з сушею. Це води рік, озер, ставів, боліт, льодовиків та підземні води.

Поверхневі води суші утворюються з атмосферних опадів. Більша їхня частина у вигляді рік і тимчасових водотоків стікає в моря й океани. Частина атмосферних опадів поповнює запаси підземних вод, передусім ґрунтових. У процесі інфільтрації вони стикаються з ґрунтами і гірськими породами, унаслідок чого мінералізуються. Хімічний склад поверхневих вод суші залежить від фізико-географічних умов і мінерального складу гірських порід.

На відміну від морської та океанічної води, їхній хімічний склад дуже різноманітний. Вони також відрізняються за ступенем мінералізації (табл. 11).

Таблиця 11

Класифікація континентальних вод за ступенем мінералізації [103]

Класи	Підкласи	Мінералізація, г/л
Прісні	М'які	0,5
	Тверді	0,5–1,0
Солонуваті	Слабкосолонуваті	1–4
	Солонуваті	4–10
Солоні	Солоні	10–30
	Сильно солоні	30–50
Ропа	Слабка ропа	50–100
	Сильна ропа	100–150
	Дуже сильна ропа	> 150

Якщо порівняти хімічний склад поверхневих вод континентів і морської, океанічної води, то можна побачити різку відмінність. У морській воді $Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$; $Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$, а в материкових водах $Mg^{2+} < Na^+ < Ca^{2+}$; $Cl^- < SO_4^{2-} < HCO_3^-$ [103].

Отже, незважаючи на те, що мінералізацію морської і континентальних вод визначають одні й ті ж головні йони, їхній вміст обернено пропорціональний. У переважній більшості рік у складі води переважають іони Ca^{2+} і HCO_3^-.

Хімічний склад рік зазнає значних коливань. Найбільша мінералізація річкової води простежується взимку під час її живлення ґрунтовими водами, а найменша – під час сезонних дощів і таяння снігу та льоду.

Склад води рік залежить від фізико-географічних умов. У зонах надмірного зволоження мінералізація вод невелика. Змінюється мінералізація також уздовж течії рік залежно від її приток і водозбірних територій.

Мінералізація води озер залежить від їхнього походження і сучасних фізико-географічних умов. Озера гумідної зони звичайно прісні, мало мінералізовані, а аридної зони внаслідок ін-

тенсивного випаровування мають підвищену мінералізацію і своєрідний іонний склад.

У соляних озерах аридної зони концентрація солей може перевищувати 200 г/л, тоді осаджуються солі. З ропи соляних озер осаджуються сульфати (гіпс, мирабіліт, астраханіт) і хлориди (галіт).

У руслах рік і на дні озер нерідко нагромаджується значна кількість теригенного піщано-глинистого матеріалу, що його приносять водні потоки внаслідок денудації ґрунтів і осадових гірських порід.

Підземні води, що залягають нижче денної поверхні, тривалий час контактують з гірськими породами і мінералами. За способом залягання їх поділяють на ґрунтові і міжпластові (артезіанські) води.

Ґрунтові води залягають на водотривких породах – глинах, вапняках і недалеко від земної поверхні. Вони мають тісний зв'язок з поверхневими водами. У літню суху погоду рівень ґрунтових вод знижується, а в період дощів – підвищується. Їхній хімічний склад залежить від мінерального складу водовмісних порід. Ґрунтові води є джерелом питної й побутової води, також їх використовують для потреб промислових підприємств.

Тепер нерідко ґрунтові і річкові води забруднюють побутовими відходами і викидами промислових підприємств. З огляду на це з кожним роком загострюється проблема питної води і збереження фауни в ріках та озерах.

Підземні пластові води переважно залягають на значній глибині від денної поверхні й містяться між двома водотривкими горизонтами за умов підвищеного чи високого тиску. Їхній зв'язок з поверхневими водами незначний або його немає. Це найліпше джерело питних вод.

Термальні води поширені в районах недавнього і сучасного вулканізму. Вони виходять на денну поверхню у вигляді гідро-

термальних розчинів по тектонічних розривних порушеннях товщ гірських порід, а також надходять у донні частини морів і океанів по конседиментаційних розломах. З гідротермальних розчинів на дні седиментаційних басейнів формуються конкреції фосфоритів, манґану, кременів, сульфатів, зернисті утворення глауконіту та ін. Місцями гідротермальні розчини у морських басейнах є джерелом формування родовищ корисних копалин – залізних, манґанових руд, глауконіту, фосфоритів, цеолітів, бентонітових глин та ін.

Розділ 4

ГЕОХІМІЯ АТМОСФЕРИ

Атмосфера – газова оболонка Землі. Вона утворилася з газів, які виділялися під час фізико-хімічних процесів, що відбувалися в глибинних частинах Землі. До таких газів належать N_2, CO_2, H_2O, H_2, NH_3, SO_2, H_2S, HF, HCl, HBr, HJ та ін.

Упродовж геологічної історії первинна атмосфера зазнала суттєвих змін. На її сучасний хімічний склад сильно вплинула життєдіяльність організмів. Особливо великий вплив мав процес фотосинтезу, що відбувається в зелених рослинах. За участю хлорофілу зелені рослини під дією сонячного випромінювання з CO_2 і H_2O утворюють свою органічну речовину і виділяють вільний кисень, про що зазначено вище.

Вільний кисень докорінно змінив первинну атмосферу. Середній хімічний склад сучасної наземної атмосфери такий, %: N_2 – 78,09; O_2 – 20,95; Ar – 0,93; CO_2 – 0,03 та ін. [27].

Роль атмосфери надзвичайно важлива. Атмосфера захищає поверхню Землі від руйнівного впливу метеоритів, більша частина яких згоряє під час входження в її щільні шари.

Наземна атмосфера впливає на літосферу. Атмосферні опади, падаючи на поверхню Землі у вигляді дощової води, впливають на звітрювання гірських порід і мінералів. З атмосферних опадів утворилися ріки, які значно змінили земну поверхню. Не

менше значення має діяльність вітру, що впливає на звітрювання гірських порід і перенесення продуктів звітрювання у вигляді піску й пилу на великі відстані. Суттєво на звітрювання гірських порід впливає й коливання температури. Важливо також, що наземна атмосфера затримує ультрафіолетове випромінювання Сонця, яке згубно впливає на живі організми Землі [27].

Крім наземної, існує й підземна атмосфера.

4.1. Будова і хімічний склад наземної атмосфери

Наземна атмосфера має шарувату будову. Головні риси її будови визначені особливостями вертикального розподілу хімічного складу елементів, температури і тиску.

Нижню частину атмосфери, що залягає вище від земної поверхні, називають тропосферою. Вона простягається від поверхні Землі в полярних широтах до висоти 8–10 км, а на екваторі – до 16–18 км.

Густина повітря швидко змінюється з висотою. У тропосфері зосереджено близько 80 % усієї маси атмосфери. У ній простежується інтенсивне турбулентне перемішування газоподібних речовин. З висотою різко знижуються температура і тиск. На висоті 10 км температура навіть улітку може становити – 34 °С.

Вище від тропосфери є стратосфера. З висотою температура спочатку знижується, а далі підвищується. Стратосферу змінюють мезосфера, термосфера (іоносфера), яка вище переходить у космічний простір.

Для термосфери, що є на висоті від 80 до 1 000 км, характерне підвищення температури з висотою до 1 500 °С і навіть більше. У ній повітря дуже розріджене, тиск становить $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ мілібар на висоті 80 км і досягає $0{,}8 \cdot 10^{-10}$ мілібар на висоті 1 000 км.

Космічні кораблі літають на висоті 250–300 км, де тиск становить $(2{,}5–4{,}0)\cdot10^{-8}$ мілібар та існує невагомість. За умов невагомості нема точки опори – однієї з основних відмінностей від поверхні Землі, де існує земне тяжіння [27].

У термосфері частина газів перебуває в атомарному стані, а інша – у вигляді йонів. У разі великої концентрації йонів і вільних електронів гази стають електропровідниками. Через це термосферу ще називають іоносферою. У ній відбуваються термоядерні процеси. Унаслідок взаємодії атомів азоту з космічними нейтронами високих енергій утворюються радіоактивні ізотопи вуглецю і тритію за такими реакціями:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H; \qquad ^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{3}_{1}H\ (T)\ [105].$$

Атоми ^{14}C в атмосфері окиснюються до $^{14}CO_2$ і змішуються з молекулами $^{12}CO_2$, які різко переважають. Рослини в процесі фотосинтезу поглинають CO_2, у тому числі $^{14}CO_2$. Через рослини $^{14}CO_2$ потрапляє в організми тварин і людей, а також у водні басейни та входить до складу карбонатів. Період піврозпаду ізотопу ^{14}C становить близько 5 600 років. За допомогою цього ізотопу – так званого радіовуглецевого методу – можна визначити вік органічних решток і карбонатів від 100 до 30 000–40 000 років. Цей метод застосовують у четвертинній геології, археології та для визначення віку пам’яток архітектури, мистецтва й історії. Зокрема, радіовуглецевим методом визначено вік плащаниці, якою покривали тіло Ісуса після розп’яття. Він збігається з даними історії. Ізотоп ^{3}H з’єднується в атмосфері з атомами водню ^{1}H і кисню ^{16}O, унаслідок чого утворюються молекули води – $(^{3}H^{1}H)O$. Серед численних молекул $^{1}H_2O$ трапляються декілька, у складі яких є тритій. Період піврозпаду тритію – 12,26 року.

Тритієвий метод використовують у гідрогеології, морській і нафтовій геології. Тритій міститься тільки в атмосферних опа-

дах. За його допомогою можна з'ясувати питання, чи зв'язані поверхневі води з підземними водами та водами нафтоносних басейнів. В іоносфері утворюються також інші радіоактивні ізотопи.

Для життя на Землі особливе значення має озон. Він утворюється на висоті 15–50 км (з максимумом на висоті 23 км) під дією ультрафіолетових променів Сонця. У незначній кількості утворюється й біля поверхні Землі під час грозових розрядів. Під дією ультрафіолетового випромінювання і грозових розрядів молекули кисню розпадаються на атоми, які потім взаємодіють з окремими молекулами кисню, утворюючи озон. Ці процеси можна описати у вигляді реакцій:

$$O_2 \rightarrow O + O; O_2 + O \rightarrow O_3.$$

Загальна кількість озону в атмосфері незначна. Якби можна було зібрати його докупи в один шар за нормального атмосферного тиску й температури 0 °С, то його товщина становила б усього 2–3 мм. Проте озон відіграє дуже важливу роль у регулюванні температури в атмосфері й поглинає більшу частину ультрафіолетового випромінювання Сонця та захищає життя на Землі від надмірного опромінювання [87].

Озон – дуже сильний окиснювач, значно сильніший, ніж вільний кисень. У промисловості його одержують з повітря в озонаторах під дією тихого електричного розряду. Озон дуже отруйний (більше, ніж чадний газ CO). Гранично допустимі концентрації озону в повітрі – 10^{-5} %. Він убиває мікроорганізми, тому його використовують для очищення води й повітря озонуванням.

В атмосфері міститься пил земного і космічного походження. Головним джерелом пилу є безводні пустелі і степи, де часто бувають пилові бурі, під час яких вітер підхоплює пил з землі й переносить на великі відстані. Маса піднятої в повітря і перене-

сеної до інших місць куряви може досягати декілька мільйонів тонн. У деяких місцях утворюються пилові замети, подібно до снігових.

Також багато пилу надходить в атмосферу під час виверження вулканів. Вулканічний пил може підніматися на висоту до 30–40 км. Повітряні течії розносять його на великі простори. Кількість пилу іноді буває такою великою, що може затьмарити сонячне світло. Наприклад, в 1883 р. під час виверження вулкана Кракатау в Індонезії вулканічний попіл піднявся в атмосферу на висоту 32 км, було викинуто близько 36 млн т пилу, який тримався в повітрі кілька років. Через кілька днів на відстані 2 500 км від місця виверження пил осідав на палуби кораблів у такій кількості, що його доводилося кілька разів за день згрібати лопатами.

З міжпланетного простору в атмосферу також потрапляє чимало космічного пилу. Щоденно в верхніх шарах атмосфери згоряє велика кількість метеоритів, які спалахують від тертя, залишаючи за собою пил. За підрахунками вчених Інституту геохімії й аналітичної хімії ім. В. Вернадського АН РФ, щорічно на нашу планету осідає від 2 до 5 млн т космічного пилу.

Забруднення атмосфери відбувається й у процесі господарської діяльності людини. Через заводські труби і вихлопні труби автомобілів в атмосферу разом з димом потрапляють шкідливі для здоров'я гази – CO, CO_2, NO_2, SO_2 та ін. Найбільша кількість шкідливих газів є у великих промислових районах і містах. Ці шкідливі гази з повітряними течіями переміщаються на значні відстані.

Електропровідні шари іоносфери відіграють роль дзеркала, від якого відбиваються надіслані з земної поверхні радіохвилі. Завдяки цьому можливий дальній радіозв'язок на коротких хвилях. В іоносфері виникають полярні сяйва. Дослідження будови

і фізичних властивостей наземної атмосфери мають дуже важливе значення для прогнозування погоди, руху авіації, штучних супутників Землі, космічних кораблів та радіозв'язку.

Поверхню Землі Сонце нагріває нерівномірно. Це породжує циркуляцію атмосферних газів.

Циклон – це зона низького тиску, охоплена системою кругових вітрів (вихорів). Повітря в такому вихорі рухається по спіралі навколо центральної частини зі швидкістю до 270 км/год. Діаметр циклону може досягати кілька тисяч кілометрів і підніматися на висоту до 9–12 км.

Тропічні циклони спричиняють сильні вітри-урагани. Вони супроводжуються сильними зливами і грозами. Урагани величезної руйнівної сили – тайфуни.

Нерідко над Землею згущуються хмари, які складаються з дрібнесеньких водяних краплинок діаметром від $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ мм.

Погода значно залежить від атмосфери. Вона сильно впливає на рослинність, тваринний світ і людей. Є чимало людей, які потерпають від зміни погоди. Унаслідок недуги – перелому кісток, ревматизму чи вогнепального поранення – вони відчувають терпкий, ниючий біль, особливо тоді, коли гарну погоду змінює дощова. Важливу роль у цьому відіграють зниження тиску повітря, збільшення його вологості, а також електричні процеси в атмосфері. У цьому випадку змінюються властивості крові. Для деяких хворих людей ці зміни дуже небезпечні [27].

4.2. Підземна атмосфера, її хімічний склад, класифікація Ê походження

Наша наземна атмосфера, так звана тропосфера, не закінчується на земній поверхні. Разом з атмосферними водами вона проникає в тверду оболонку Землі по породах, порожнинах і тріщинах гірських порід. Ця підземна атмосфера, починаючи з поверхні Землі, проникає в земну кору на декілька кілометрів, принаймні в стратисферу. З заглибленням безперервно й закономірно змінюється її хімічний склад унаслідок взаємодії з гірськими породами. У надрах земної кори також існують гази, хімічний склад яких відмінний від газового складу тропосфери, між ними також відбувається обмін, тож хімічний склад підземної атмосфери змінюється [29, 53].

Гази, стикаючись з водою, розчиняються в ній, утворюючи своєрідні газові розчини, які впливають на різноманітні мінералого-геохімічні і біогеохімічні процеси.

В океані гази тропосфери проникають у воду на глибину до 10 км. Склад газів океанічної води дещо інший, ніж тропосфери, оскільки кисень розчиняється у воді більше, ніж азот. Ця своєрідна водна атмосфера з закономірно змінним складом є продовженням тропосфери.

З іншого боку, усі підземні води містять гази різних за хімічним складом підземних атмосфер. У порах, тріщинах, порожнинах земної кори є гази вулканічного походження – CO_2, N_2, NH_3, SO_2, H_2S, HF, HCl та ін. Іноді вони виносяться з земних глибин у вигляді гейзерів – гарячих джерел води, що періодично фонтанують. Вони також виходять на земну поверхню під час землетрусів по тектонічних розривних порушеннях. У масивних гірських породах і мінералах існують гази в мікроскопічних включеннях, захоплені в процесі кристалізації порід і мінералів з магматичних та гідротермальних розчинів [29, 53].

У підземній атмосфері наявні інертні гази радіоактивного походження – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Вони утворюються, головно, у процесі радіоактивного розпаду ізотопів урану, торію, калію та інших елементів [53]. Деякі схеми розпаду радіоактивних ізотопів такі:

$$^{238}U \rightarrow 8\,^{4}He + 10\beta^{-} \rightarrow {}^{206}Pb; \quad ^{235}U \rightarrow 7\,^{4}He + 7\beta^{-} \rightarrow {}^{207}Pb;$$

$$^{232}Th \rightarrow 6\,^{4}He + 6\beta^{-} \rightarrow {}^{208}Pb; \quad ^{40}K \rightarrow {}^{40}Ca + \beta^{-}; \quad ^{40}K + e^{-} \rightarrow {}^{40}Ar \text{ та ін.}$$

Радіоактивні руди урану і торію зосереджені в земній корі у гранітних масивах. Гелій нагромаджується в підземних водах, у покладах нафти і горючих газів. Він має важливе промислове значення. Його добувають з природних горючих і нафтових газів вуглеводневого й азотного складу. Гелій – дуже легкий газ, у разі виходу на денну поверхню він швидко піднімається у верхні шари атмосфери й переходить у космічний простір.

У верхніх шарах осадових порід і в ґрунтах міститься чимало мікроорганізмів, у процесі життєдіяльності яких теж виділяються гази: CO_2, NH_3, H_2S, SO_2, CH_4 та ін.

Є чимало класифікацій підземних газів. В. Соколов [102] виділив такі:

1) гази земної поверхні та субаквальних відкладів. До них належать: а) гази ґрунтів – CO_2, N_2, O_2 з домішками CH_4, CO_2, H_2S, H_2, NH_3 та ін.; б) болотні, торф'яні – CH_4, CO_2, N_2 з домішками H_2, CO, N_2O, NH_3, H_2S та ін.; в) гази морських субаквальних (підводних) осадів – CO_2, CH_4, N_2 з домішками H_2, NH_3, H_2S та ін.;

2) гази осадових порід: а) нафтових родовищ – CH_4, важкі газоподібні вуглеводні з домішками N_2, CO_2, H_2S, He, Ar, H_2; б) газових родовищ – CH_4 з домішками важких газоподібних

вуглеводнів та N_2, CO_2, H_2S, He, Ar, H_2; в) вугільних родовищ – CH_4 з домішками CO_2, N_2, H_2, важких газоподібних вуглеводнів, благородних газів; г) соленосних відкладів – CH_4, H_2, N_2 з домішками H_2S, важких газоподібних вуглеводнів і благородних газів; д) розсіяні – CO_2 з домішками H_2, H_2S, важких газоподібних вуглеводнів і благородних газів;

3) гази метаморфічних порід – CO_2, N_2, H_2 з домішками CH_4, H_2S, важких газоподібних вуглеводнів і благородних газів;

4) гази гранітної і базальтової оболонок – CO_2, H_2 з домішками N_2, H_2S, HCl, HF, CH_4 і благородних газів;

5) вулканічні гази: а) магматогенні – CO_2, H_2, SO_2, HCl, HF з домішками CO, N_2, NH_3, CH_4 і благородних газів; б) фумарольні – CO_2, H_2, H_2S, SO_2 з домішками CO, HCl, HF, N_2, CH_4 і благородних газів.

Гази субаквальних (підводних) відкладів переважно біохімічного походження, гази осадових порід – хімічного, біохімічного походження, метаморфічних порід, гранітної і базальтової оболонок – хімічного походження, а вулканічні гази – хімічного і радіогенного походження.

Отже, до газів біохімічного походження належать O_2, CO_2, H_2O, NH_3, H_2S, SO_2, SO_3, CH_4, NO_2, можливо, ще деякі інші, а до хімічного – CO_2, H_2O, H_2, N_2, SO_2, NH_3, H_2S, CO, HF, HCl, HJ.

Згідно з наведеними даними, гази CO_2, H_2O, SO_2, NH_3, H_2S, CH_4, можливо, і деякі інші, є як біогенного, так і хімічного походження.

Гази осадових порід, ґрунтів і субаквальних осадів мають змішане походження – біохімічне і хімічне з домішкою радіогенних газів, а метаморфічних і магматичних порід – хімічне і радіогенне походження.

На думку В. Вернадського, гази біогенного походження значно поширені. Вони виділяються в ході життєдіяль-

ності організмів та в процесі їхнього розкладу після відмирання [53].

Гази нафтових і газових родовищ мають важливе економічне значення їх використовують як енергетичну сировину, а благородні гази – у різних галузях промисловості. Зазначимо, що метан у вугільних родовищах місцями утворює значні скупчення і становить велику небезпеку для вугільних шахт.

Розділ 5

КОЛООБІГ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У БІОСФЕРІ

У біосфері впродовж тривалого геологічного часу неодноразово відбувалися процеси перенесення хімічних елементів з одного місця в інше, що мають більш-менш виражений циклічний характер. Проте ніколи не відбувалося повне і незмінне повторення циклів. Яскравим прикладом цього є колообіг води в природі.

З поверхні океанів, морів, рік і озер щорічно випаровується величезна маса води. В атмосфері пари води конденсуються, захоплюючи гази, які потрапляють в атмосферу під час виверження вулканів, дегазації мантії Землі й радіоактивного розпаду хімічних елементів, та знову надходять у водні басейни й на сушу.

Частина води з водних басейнів входить до складу мінералів, які випадають в осад у процесі зростання її мінералізації, у вигляді адсорбованої і порової води в глинах, міжшарової – у смектитах, гідрослюдах, кристалізаційної – у гіпсі, епсоміті та в інших мінералах, а також конституційної – у шаруватих силікатах.

Після перетворення осадів у породи в ході їхнього вертикального опускання в глибину земної кори та з підвищенням температури і тиску відбуваються процеси перекристалізації і перетворення осадових порід, що супроводжується виділенням

води. Вивільнена вода під тиском товщ гірських порід, що залягають вище, піднімається вверх по тріщинах, порах і тектонічних розломах та виходить на схилах гір і в ярах на денну поверхню у вигляді джерел. Вода з джерел струмками потрапляє в річки, з яких знову випаровується в атмосферу.

Інші маси атмосферної води потрапляють на сушу, де взаємодіють з корінними гірськими породами, продуктами їхнього звітрювання і ґрунтами й знову в іншому, зміненому хімічному складі стікають водними потоками в ріки, моря й океани.

У водних басейнах і на суші вода входить до складу живих організмів, без якої вони існувати не можуть. Після їхнього відмирання і бактеріального розкладу вода виділяється в ґрунти, а звідти – знову у водні басейни. Як з'ясував В. Вернадський [51], усі води нашої планети між собою пов'язані.

Значний інтерес становить колообіг у біосфері кальцію і вуглекислого газу, які є складовою частиною живої і закостенілої природи. Вапняки утворюються в морських басейнах під впливом життєдіяльності організмів, які поглинають карбонат кальцію з морської води для побудови своїх скелетів. Після відмирання з їхніх скелетів і мушель утворюються карбонатні піщано-глинисті породи, мергелі й вапняки. Унаслідок регресії моря ці породи виходять на земну поверхню, зазнають руйнування, відбувається розчинення карбонату кальцію на йони Ca^{2+}, HCO_3^-, CO_2^{2-} та їхня водна міграція. З часом вони потрапляють в озера, моря, де знову випадають в осад [53].

Основна маса азоту в атмосфері є у формі N_2. Його фіксують бульбочкові бактерії ґрунту і перетворюють в аміак NH_3, який легко засвоюють рослини. Азот відіграє важливу роль в обміні речовин у живих організмах. Він входить до складу білків. Після відмирання організмів унаслідок нітри-

фікації – окиснення аміаку під дією бактерій – утворюються окиси азоту N_2O, NO, N_2O_3, N_2O_5. А внаслідок діяльності денітрифікуючих бактерій вони знову відновлюються до вільного азоту N_2.

До важливих біогенних елементів належить фосфор. Рослини добувають фосфор з ґрунту. Фосфор входить до складу білків, нуклеїнових кислот, фітину й інших органічних сполук. Особливо багато фосфору в кістках тварин. Після відмирання організмів фосфор переходить у ґрунт і донні осади морських басейнів. З морської води фосфор концентрують мікроорганізми, з яких потім утворюються фосфорити, які використовують як мінеральні добрива. Фосфор, засвоєний рослинами з добрив, знову повертається в навколишнє середовище після відмирання живої речовини [60].

Колообіг сірки також пов'язаний з живою речовиною. Сірка у вигляді газів SO_2, SO_3, H_2S і парів самородної сірки надходить в атмосферу, на земну поверхню і в гідросферу під час виверження вулканів. З морської води і ґрунту сірку фіксують рослини і мікроорганізми. Сірка також пов'язана з гідротермальними розчинами, з яких виділяється у вигляді сульфідів. У разі виходу сульфідів на земну поверхню відбувається їхнє окиснення з утворенням сульфатів.

Існують мікроорганізми, які в сприятливих відновних умовах середовища за наявності водню або вуглеводнів відновлюють сульфатну сірку до сірководню. У місцях виходу підземних вод, що містять сірководень, інші види бактерій окиснюють його до самородної сірки. Так утворилися родовища самородної сірки в Передкарпатті з сірки гіпсів і ангідритів. У процесі звітрювання під дією бактерій самородна сірка знову окиснюється до сульфатної. Сірка – важливий біогенний елемент. Вона входить до складу амінокислот і білків.

Подібним способом відбуваються процеси колообігу багатьох інших, зрештою, можливо, усіх хімічних елементів у біосфері [38, 39].

Зазначимо, що колообіг хімічних елементів і їхніх сполук у біосфері відбувається під впливом енергії Сонця, гравітації та радіоактивного розпаду елементів і їхніх ізотопів.

Особливо важливу роль цей процес відіграє в живій речовині, основним біогенним елементом якої є вуглець. Вуглець – основа життя на Землі. Унікальна роль вуглецю в живій природі зумовлена його властивостями, яких не має жоден хімічний елемент Періодичної системи елементів. Між атомами вуглецю, а також між атомами вуглецю й інших хімічних елементів утворюються хімічні зв'язки, які можуть бути розірвані за порівняно м'яких фізіологічних умов. Ці зв'язки можуть бути одинарними, двійними, трійними і четверними.

Здатність вуглецю утворювати чотири рівнозначні валентні зв'язки з іншими атомами сприяє побудові вуглецевих структур різних типів – лінійних, розгалужених, циклічних. Показово, що лише три хімічні елементи – кисень, вуглець і водень – становлять 98,5 % загальної маси живих організмів.

Усі органічні речовини біосфери пов'язані з обмінними процесами за участю вуглекислого газу, що міститься в атмосфері і в розчинному стані в природних водах. Найпотужніший механізм засвоєння (асиміляції) CO_2 – це фотосинтез.

У процесі фотосинтезу зелені хлорофільні рослини засвоюють вуглекислий газ з атмосфери й води та утворюють органічні сполуки. Після їхнього відмирання відбувається розклад їхніх залишків з виділенням вуглекислого газу, який знову переходить в атмосферу.

Частина вуглецю відмерлих рослин залишається у вигляді складних органічних сполук, з яких під впливом мікроорганізмів утворюються сапромелі, нумус, торф, а потім – кам'яне ву-

гілля, нафта, природний горючий газ та ін. У ході розпаду органічних речовин і їхньої мінералізації винятково важливу роль відіграють бактерії та інші мікроорганізми. Унаслідок спалювання каустобіолітів їхні складові частини знову повертаються в навколишнє середовище [53].

Колообіг у біосфері хімічних елементів відбувається не тільки у вигляді простих і комплексних іонів, нейтральних атомів і газів, а також у вигляді мінералів і органічних сполук.

Наприклад, мінерали акцесорні (циркон, монацит, топаз, турмалін та ін.) і породотвірні (кварц, ортоклаз, альбіт, мусковіт), що утворилися в ході кристалізації магми і стійкі до хімічного звітрювання, неодноразово перевідкладалися під час руйнування магматичних, метаморфічних і осадових порід [5, 24].

Унаслідок звітрювання базальтів, туфів і вулканічного попелу утворюються смектити, гідрослюди, хлорити. Серед гідрослюд стійким до хімічного звітрювання є гідромусковіт. Це найбільш поширена гідрослюда (іліт) в осадових піщано-глинистих породах. Вона разом з залізисто-магнезіальними хлоритами і смектитами поширена у верхній осадовій оболонці земної кори [12, 14, 24].

На підставі визначення віку гідрослюд у вигляді глинистих фракцій < 0,01 мм, відібраних з глинистої соленосної брекчії і калійних соляних порід Стебницького і Калуш-Голинського родовищ, K-Ar методом визначено, що їхній вік коливається, головно, від 137 до 250 млн років, тоді як вік воротищенської і стебницької калієносних світ становить 16–20 млн років. Ці дані засвідчують, що досліджувані гідрослюди утворилися у пермському–крейдовому періодах і в процесах денудації давніх осадових порід неодноразово перевідкладались [5, 10].

Як уже зазначено, процеси колообігу ніколи повністю не повторюються. Упродовж геологічного часу вони зазнають суттєвих змін.

Нижче наведено дані (табл. 12) щодо повного колообігу хімічних речовин у біосфері за даними О. Виноградова [39].

Таблиця 12

Час, достатній для повного колообігу речовин

Речовина	Час, роки
Вуглекислий газ (через фотосинтез)	≈ 300
Кисень атмосфери (через фотосинтез)	≈ 2 000
Вода океану (випаровуванням)	$\approx 10^6$
Азот атмосфери (окисненням, електричними розрядами, біологічною фіксацією)	$\approx 10^8$
Гірські породи континентів (денудацією, звітрюванням)	$\approx 10^8$

Істинно, природа, як добре налагоджений механізм, відображає закономірні явища і процеси, що відбуваються в неживій (закостенілій) і живій частинах біосфери, але ніколи не повторюються в деталях.

Нема сумніву в тому, що підземна вода, яку ми споживаємо, уже сотні тисяч разів колись перебувала в складі різноманітних живих організмів. Після їхнього відмирання вона перейшла через природні мінеральні адсорбенти і є чистою, прозорою, життєдайною.

ПІСЛЯМОВА

У процесі вивчення геохімії біосфери не раз виникали роздуми про надзвичайну складність, неймовірну архітектурну точність та вічність і безконечність навколишнього світу. Уся жива і нежива природа побудована з атомів хімічних елементів, які на підставі складних геохімічних і біогеохімічних процесів об'єднуються між собою з утворенням різноманітних кристалічних структур мінералів та органічних сполук живих організмів.

Атоми хімічних елементів також мають дуже складну будову. У центрі кожного атома є ядро, що має позитивний заряд, а навколо нього на відповідних енергетичних рівнях (орбіталях) у вигляді електронних хмар рухаються негативно заряджені елетрони.

Склад і структура ядер хімічних елементів ще й досі остаточно не з'ясовані. Згідно з дослідженнями фізиків-теоретиків, у ядрах важких хімічних елементів існує понад сто елементарних частин, найважливіші з яких – протони і нейтрони, що визначають фізичні властивості елементів.

За припущенням фізиків, протони, нейтрони, електрони й інші так звані елементарні частини складаються зі ще дрібніших частинок – кварків.

Більшість хімічних елементів складається з двох чи більше сортів атомів. Це так звані ізотопи. Вони мають однакову кількість протонів, тобто один і той же атомний номер і символ елемента, проте різну кількість нейтронів, і тому різну масу.

Структура ядер переважної більшості атомів хімічних елементів побудована досконало. Вони стабільні, упродовж тривалого геологічного часу не розпадаються. Проте існують хімічні елементи, ізотопи яких мають структурні дефекти. У цьому разі ядра таких атомів удосконалюють свої структури самовільним (спонтанним) випромінюванням елементарних частин (протонів чи електронів) і перетворюються в атоми інших хімічних елементів зі стабільною структурою ядра. Це природне явище називають радіоактивністю. Дивно, що такі дрібнесенькі частинки ядер, розмір яких – $n \cdot 10^{-13}$ см, здатні самовільно, неначе розумні істоти, упорядковувати свої структури.

Під час радіоактивного розпаду атомів хімічних елементів виділяється колосальна енергія, яка має великий вплив на фізико-хімічні процеси, що відбуваються в надрах і на поверхні Землі.

У процесі синтезу хімічних елементів (нуклеогенезу), що відбувається за умов надвисоких температур і тисків, які існують усередині Сонця й зірок, також виділяється неймовірно велика енергія. Вона має винятково важливе значення для фізико-хімічних процесів, що відбуваються в надрах Землі, і для міграції хімічних елементів.

На підставі складних внутрішніх і зовнішніх чинників хімічні елементи утворюють кристалічні структури мінералів. Мінерали у відповідних фізико-хімічних умовах середовища формують парагенетичні або ж парастеричні асоціації – гірські породи. Товщі осадових гірських порід, що мають близький склад та однакову викопну фауну і формувалися у близьких фізико-хімічних умовах середовища, утворюють фації, а сукупність фацій – потужні товщі гірських порід – формації.

Наведені дані засвідчують, що в неживій природі існують чіткі, складні і величні архітектурні побудови, які Homo sapiens намагається пізнати.

Учені більш-менш вивчили будову і хімічний склад лише зовнішньої оболонки Землі – земну кору. Наші уявлення про будову і хімічний склад глибинних частин Землі – мантії і ядра, які недоступні для безпосереднього спостереження і вивчення, – ґрунтуються лише на геофізичних дослідженнях, експериментальних даних та абстрактних узагальненнях.

Мало вивчені процеси формування нашої планети і геологічні процеси, що відбувалися в перші 3–4 млрд років її існування.

Останнім півстоліттям учені інтенсивно вивчають Космічний простір, який є безконечним, і намагаються його використовувати для вирішення багатьох практичних завдань.

Усі живі організми, як і нежива природа, також складаються з хімічних елементів. Життя існує в просторі–часі. Живі істоти народжуються, живуть, розмножуються, даючи життя наступним поколінням, старіють і вмирають. І так триває вічно.

Ніхто не знає, де, як і коли зародилося життя. На думку В. Вернадського, життя на Землі існувало вічно.

Згідно з принципом Реді, живе народжується з живого. Упродовж двох століть учені намагаються експериментально одержати живе з неживих компонентів природи, однак безрезультатно. Життя – таємниця Природи, розгадка якої вченим не під силу.

В. Вернадський уперше з’ясував, що живі організми в сукупності – це велика геологічна сила, яка докорінно змінила хімічний склад гідросфери, атмосфери і зовнішній вигляд нашої планети. Структура навіть одноклітинних організмів надзвичайно складна.

Мікроорганізми в процесі життєдіяльності здатні руйнувати дуже міцні кристалічні структури силікатів, якщо їм потрібний для існування силіцій. Для розкладу силікатів хімічним способом потрібна дуже висока температура, а мікроорганізми, зокрема бактерії, розкладають їх за умов звичайної денної температури.

Зелені хлорофільні рослини живуть і розвиваються завдяки розкладу молекул вуглекислого газу і води під впливом променистої енергії Сонця. Це процес фотосинтезу, унаслідок якого утворюється вільний кисень. На підставі вивчення ізотопів з'ясовано, що молекули O_2 утворюються в ході розкладу рослинами води.

Вода – дуже міцне природне утворення, вона хімічно починає розкладатися на молекули водню і кисню лише за температури близько 1 500 °С, а при 2 000 °С розкладається тільки 2 % води. Рослини ж це роблять за звичайної денної температури. Хіба це не сила живого?

З'ясовано, що в процесах біогенного фракціонування ізотопів продукти біогенних утворень збагачуються легкими ізотопами. Зокрема, вапняки біогенного походження збагачуються легкими ізотопом вуглецю ^{12}C. Яскравим прикладом цього є сірконосні вапняки Передкарпаття.

Наголосимо, що енергія зв'язку в молекулах з легкими ізотопами слабша, ніж у молекулах з важкими ізотопами. Чи не тому бактерії для життєвих потреб передусім добувають з навколишнього природного середовища легкі ізотопи, де сила зв'язку слабша. А це ж бактерії – найпростіші одноклітинні організми!

Є чимало наукової літератури щодо еволюційного розвитку органічного світу. Відомо, що організми здатні пристосовуватися до зміни зовнішніх умов середовища і дещо змінюватися та виживати в дуже складних і несприятливих умовах. Однак чи

могли з найпростіших одноклітинних організмів еволюційно утворитися високоорганізовані рослини і тварини та, зрештою, людина?

Унаслідок застосування сучасних фізичних приладів, зокрема електронних мікроскопів, з'ясовано, що пелітоморфні вапняки, які раніше вважали хемогенними, переповнені залишками мікроорганізмів – коколітофоридами. Викопні ціанобактерії знайдено у протерозойських джеспілітах і кембрійських фосфоритах. У конкреціях кримських палеогенових фосфоритах виявлено добре збережені викопні форми коколітофоридів, сітчасті бактеріальні утворення і фрагменти губок, а в кременях – кремнієві губки, діатомеї і радіолярії.

Ці дані засвідчують, що мікроорганізми відіграють важливу роль в утворенні осадових порід, руд і мінералів. Відомо також, що бактерії руйнують мінерали, а деякі види бактерій застосовують навіть для добування кольорових металів з бідних сульфідних руд та з відходів їхнього металургійного збагачення.

Бактерії беруть участь у розкладі решток організмів у доних осадах морських басейнів та в обводнених і заболочених ділянках Землі, з яких у процесах літифікації і метаморфічних перетворень утворюються поклади нафти, горючого газу, кам'яного вугілля та ін.

Не менш важливу роль відіграють бактерії і в розкладі захоронених відмерлих тіл організмів на гази, тобто в очищенні поверхні нашої планети. Бактерії – це санітари Землі.

Усі живі організми безперервно пов'язані з неживою природою харчуванням і диханням. За наявності безперервного біогенного обміну атомів і енергії між живими і закостенілими природними тілами існує велика прірва в їхній будові і властивостях. На підставі цього В. Вернадський дійшов висновку про не можливість самовільного зародження живих організмів із

неживих природних тіл за умов сучасних і впродовж усього геологічного часу.

Не менш складні за будовою й макроскопічні тіла Всесвіту. Природа велична і могутня. Великий внесок у її пізнання зробив наш співвітчизник Володимир Вернадський – Великий Кобзар природознавства. Наука істинно велична у своїх відкриттях та недосяжна в кінцевій меті. Адже навколишній світ – неймовірно складний, безконечний і вічний.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Алекин О. А.,* Химия океана / О. А. Алекин, Ю. И. Ляхин. – Л. : Гидрометеоиздат, 1984. – 343 с.
2. *Алексеев Ф. А.* Изотопный состав углерода газов биохимического происхождения / Ф. А. Алексеев, В. С. Лебедев, В. М. Овсянников. – М. : Недра, 1973. – 89 с.
3. *Батурин Г. Н.* Фосфориты на дне океанов / Г. Н. Батурин. – М. : Наука, 1978. – 231 с.
4. *Батурин Г. Н.* Микроструктуры океанских фосфоритов / Г. Н. Батурин, В. Т. Дубинчук. – М. : Наука, 1979. – 202 с.
5. *Билонижка П. М.* О происхождении гидрослюд из соленосных отложений Предкарпатского прогиба (по данным определения их абсолютного возраста) / П. М. Билонижка, В. А. Костин // Геология и геохимия соленосных формаций Украины. – Киев : Наук. думка, 1977. – С. 53–65.
6. *Билонижка П. М.* Распределение и формы нахождения йода в миоценовых галогенных отложениях Предкарпатья / П. М. Билонижка // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1985. – Вып. 65. – С. 80–85.
7. *Билонижка П. М.* Поведение йода в процессе галогенеза / П. М. Билонижка // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1987. – Вып. 68. – С. 88–94.
8. *Білоніжка П. М.* В. І. Вернадський – основоположник біогеохімії / П. М. Білоніжка, О. І. Матковський // Творча спадщина В. І. Вернадського і сучасність. – Донецьк, 2003. – С. 104–106.

9. *Білоніжка П.* Ізотопний склад сірки калійно-магнієвих солей Передкарпаття та його генетичне значення / П. Білоніжка, А. Войтович, Т. Перит // Мінерал. зб. – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 209–213.
10. *Білоніжка П. М.* Дослідження генезису мінералів галогенних відкладів Передкарпаття калій-аргоновим методом / П. М. Білоніжка // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2006. – Т. 3. – С. 17–20.
11. *Білоніжка П. М.* Залежність форм знаходження хімічних елементів у морській воді від їхнього положення в Періодичній системі / П. М. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2008. – № 58, вип. 1–2. – С. 113–118.
12. *Білоніжка П. М.* Гідрослюди в осадових породах Карпатського регіону / П. М. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2009. – № 59, вип. 2. – С. 24–41.
13. *Білоніжка П. М.* Йод у підземних водах нафтоносних басейнів як показник органічного походження нафти / П. М. Білоніжка // Вісник Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2009. – Вип. 23. – С. 121–125.
14. *Білоніжка П. М.* Деякі аспекти термінології і кристалохімії тонкодисперсних шаруватих силікатів / П. М. Білоніжка // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2011. – Т. 8. – С. 15–19.
15. *Білоніжка П.* Вплив вулканізму на аутигенне силікатоутворення у фліші Українських Карпат / П. Білоніжка, І. Попп // Вісник Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2011. – Вип. 25. – С. 46–62.
16. *Білоніжка П.* Фосфорити з палеогенових відкладів Криму / П. Білоніжка, Ю. Дацюк // Вісник Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2011. – Вип. 25. – С. 114–124.
17. *Білоніжка П.* Сутуро-стилолітові шви у верхньокрейдових вапняках Гірського Криму та їхнє походження / П. Білоніжка, С. Крижевич // Вісник Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2012. – Вип. 26. – С. 132–138.

18. *Білоніжка П.* Електронно-мікроскопічне вивчення глауконіту з палеогенових відкладів Криму / П. Білоніжка, Ю. Дацюк // Мінерал. зб. – 2013. – № 63, вип. 2. – С. 106–113.
19. *Білоніжка П.* Мінеральний склад і мікроструктура кременів із верхньокрейдових і палеогенових відкладів басейну р. Бодрак (Крим) / П. Білоніжка, Ю. Дацюк // Мінерал. зб. – 2014. – № 64, вип. 1. – С. 118–125.
20. *Білоніжка П.* Підводні розмиви й аутигенні силікати з верхньокрейдових і палеогенових відкладах басейну р. Бодрак (Крим) / П. Білоніжка, Л. Генералова, О. Шваєвський, Ю. Дацюк // Вісник Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2014. – Вип. 28. – С. 65–79.
21. *Білоніжка П.* Участь мікроорганізмів в утворенні осадових порід, руд і мінералів / П. Білоніжка, Ю. Дацюк // Мінерал. зб. – 2015. – № 65, вип. 1. – С. 119–125.
22. *Білоніжка П.* Біогеохімія йоду / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2015. – № 65, вип. 2. – С. 164–171.
23. *Білоніжка П.* Мінеральний склад і мікроструктура кременів менілітової світи Скибової зони Українських Карпат / П. Білоніжка, Ю. Дацюк // Мінерал. зб. – 2016. – № 66, вип. 2. – С. 112–117.
24. *Білоніжка П.* Нариси з мінералогії Гірського Криму (межиріччя Бодраку і Качі) / П. Білоніжка. – Львів, 2017. – 166 с.
25. *Бродская Н. Г.* Роль вулканизма в образовании фосфоритов / Н. Г. Бродская. – М. : Наука, 1974. – 199 с.
26. *Бруевич С. В.* Проблемы химии моря / С. В. Бруевич // М. : Изд-во АН СССР. – 1956. – 206 с.
27. *Будыко М. И.* Атмосфера земли / М. И. Будыко, К. Я. Кондратьев // Большая сов. экциклопедия. – М.: Сов. энциклопедия. – 1970. – Т. 2. – С. 380–384.

28. *Вернадский В. И.* Биогеохимические очерки / В. И. Вернадский. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1940. – 249 с.

29. *Вернадский В. И.* Избранные сочинения / В. И. Вернадский. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – Т. 5. – 422 с.

30. *Вернадский В. И.* Биосфера. – М.: Мысль. – 1967. – 376 с.

31. *Вернадский В. И.* Живое вещество / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1978. – 358 с.

32. *Вернадский В. И.* Проблемы биогеохимии / В. И. Вернадский. – М.: Наука, 1980. – 320 с.

33. *Вернадский В. И.* Живое вещество и каолиновые алюмосиликаты / В. И. Вернадский // Очерки геохимии. – М. : Наука, 1983. – С. 161–167.

34. *Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения / В. И. Вернадский. – М.: Наука, 1987. – 339 с.

35. *Вернадский В. И.* Философские мысли натуралиста / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1988. – 520 с.

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

37. *Виноградов А. П.* Йод в морских илах. О происхождении йодбромных вод нефтеносных районов / А. П. Виноградов // Труды биогеохим. лаборатории АН СССР. – 1939. – Т. 5. – С. 19–32.

38. *Виноградов А. П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А. П. Виноградов. – М. : Изд-во АН СССР, 1957. – 237 с.

39. *Виноградов А. П.* Геохимия океана / А. П. Виноградов. – М. : Наука, 1989. – 219 с.

40. *Вульчин Е. И.* Периодический закон элементов и физико-химические основы минералогии / Е. И. Вульчин // Минерал. сб. – 1969. – № 23, вып. 1. – С. 21–26.

41. *Габинет М. П.* Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат. Ч. 1. Стратиграфия и литология / М. П. Габинет,

Я. О. Кульчицкий, О. И. Матковский. – Львов : Вища школа, 1976. – 200 с.

42. *Габинет М. П.* Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат / М. П. Габинет. – Киев : Наук. думка, 1985. – 148 с.

43. *Галимов Э. М.* Геохимия стабильных изотопов углерода / Э. М. Галимов. – М. : Недра, 1968. – 224 с.

44. Генезис нефти и газа / Сб. ст. отв. ред. проф. В. А. Соколов. – М. : Наука, 1968. – 230 с.

45. *Гептнер А. Р.* К вопросу о биохимическом происхождении слоистых силикатов глауконит-иллитового состава (кембрий, Северное Верхоянье) / А. Р. Гептнер, Т. А. Ивановская, Г. Т. Ушатинская // Литология и полезные ископаемые. – 1994. – № 1. – С. 79–91.

46. *Глінка М. Л.* Загальна хімія / М. Л. Глінка. – К. : Вища школа, 1976. – 622 с.

47. *Гольберг Э. А.* Геохимия моря / Э. А. Гольберг // Геохимия литогенеза. Сб. ст. перев. с англ. А. А. Ярошевского и А. А. Мигдисова. – М. : Изд-во иностр. лит., 1963. – С. 431–459.

48. *Горбач Л. П.* Кремниевые септарии из прослоя кила в верхнемеловых отложениях Крыма / Л. П. Горбач, Л. С. Педан // Минерал. сб. – 1963. – № 17. – С. 75–81.

49. *Гриненко В. А*. Геохимия изотопов серы / В. А. Гриненко, Л. Н. Гриненко. – М. : Наука, 1974. – 274 с.

50. *Занин Ю. Н.* Бактериоморфные образования в желваковых и зернистых фосфоритах / Ю. Н. Занин, В. М. Горленко, Ю. В. Миртов // Геология и геофизика. – 1987. – № 2. – С. 43–49.

51. Избранные научные труды академика В. И. Вернадского. Т. 6. История природных вод. Книга 1. Водородистые минералы. – Киев, 2012. – 753 с.

52. Избранные научные труды академика В. И. Вернадского. Т. 6. История природных вод. Книга 2. Опыт гидрохимии и геохимии вод Земли. Статьи. Комментарии. – Киев, 2012. – 1103 с.
53. Избранные научные труды академика В. И. Вернадского. Т. 7. Труды по геохимии и радиогеологии. Книга 1. – Киев, 2012. – 821 с.
54. Избранные научные труды академика В. И. Вернадского. Т. 7. Труды по геохимии и радиогеологии. Книга 2. – Киев, 2012. – 665 с.
55. Избранные научные труды академика В. И. Вернадского. Т. 9. Владимир Иванович Вернадский. Дневники (1917–1921). – Киев, 2011. – 327 с.
56. *Имшенецкий А. А.* Микроорганизмы / А. А. Имшенецкий // Большая сов. энциклопедия. – М. : Сов. энциклопедия, 1974. – Т. 16. – С. 685–687.
57. *Козуб Ю. Б.* Глауконіти Поділля – сорбенти радіонуклідів / Ю. Б. Козуб, О. І. Матковський, А. Ю. Сеньковський, Ю. І. Федоришин // Вісник Львів. ун-ту. Сер. геол. – 1998. – Вип. 13. – С. 139–142.
58. *Колтун В. М.* Губки / В. М. Колтун // Большая сов. энциклопедия. – М. : Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 7. – С. 430.
59. *Конрад Б.* Факторы, контролирующие концентрации тринадцати редких металлов в морской воде / Б. Конрад, К. В. Краускопф // Геохимия литогенеза. – М. : Изд-во иностр. л-ры, 1963. – С. 294–338.
60. *Кретович В. Л.* Биохимия фиксации азота / В. Л. Кретович, В. И. Любинов // Природа. – 1964. – № 12. – С. 14–21.
61. *Крижевич С. С.* Вода, кремінь, здоров'я / С. С. Крижевич. – Львів, 2011. – 55 с.
62. *Кудельский А. В.* Гидрогеология и гидрогеохимия йода / А. В. Кудельский. – Минск : Наука и техника, 1976. – 214 с.

63. *Лазаренко Е. К.* Вопросы генезиса серных месторождений в связи с изучением изотопного состава серы и углерода. Ч. 1. Изотопный состав серы / Е. К. Лазаренко, Г. П. Мамчур // Минерал. сб. – 1968. – № 22, вып. 3. – С. 219–227.

64. *Лазаренко Е. К.* Вопросы генезиса серных месторождений в связи с изучением изотопного состава серы и углерода. Ч. 2. Изотопный состав углерода / Е. К. Лазаренко, Г. П. Мамчур // Минерал. сб. – 1968. – № 22, вып. 4. – С. 339–353.

65. *Лазаренко Є. К.* Мінералогічний словник / Є. К. Лазаренко, О. М. Винар. – К. : Наук. думка, 1975. – 773 с.

66. *Маслов В. П.* Атлас породообразующих организмов (известковых и кремневых) / В. П. Маслов. – М. : Наука, 1973. – 368 с.

67. *Матковский О.* Володимир Вернадський – геніальний учений–енциклопедист кінця XIX–першої половини XX століття (до 140-річчя від дня народження / О. Матковський, П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2003. – № 53, вип. 1–2. – С. 3–14.

68. Микроэлементы / Культура питания : Энциклопедический справочник / под ред. И. А. Чеховского. – Минск : Беларус. энцикл. – 1992. – С. 178–179.

69. *Миртов Ю. В.* Микроструктуры фосфоритов. Атлас фотографий / Ю. В. Миртов, Ю. Н. Занин, Н. А. Красильникова. – М. : Наука, 1987. – 224 с.

70. *Мороз С. А.* Історія біосфери Землі : навч. посібник / С. А. Мороз. Кн. 1. Теоретико-методологічні засади пізнання. – К. : Заповіт, 1996. – 439 с.

71. *Мороз С. А.* Історія біосфери Землі : навч. посібник / С. А. Мороз. Кн. 2. Геолого-палеонтологічний життєпис. – К. : Заповіт, 1996. – 421 с.

72. *Муравьев В. И.* О генезисе опок / В. И. Муравьев // Литология и полезные ископаемые. – 1973. – № 4. – С. 94–106.

73. *Муравьев В. И.* Гетерогенность состава глауконитовых зерен / В. И. Муравьев, Б. И. Воронин // Литология и полезные ископаемые. – 1975. – № 3. – С. 74–84.

74. *Насонова В. А.* Уровская болезнь / В. А. Насонова // Большая сов. энциклопедия. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 27. – С. 84.

75. *Некрасов Б. В.* Курс общей химии / Б. В. Некрасов. – М. ; Л. : Госнаучтехиздат хим. л-ры, 1948. – 1006 с.

76. *Ничипорович А. А.* Фотосинтез / А. А. Ничипорович // Большая сов. энциклопедия. – М. : Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 27. – С. 592–595.

77. *Павлова Г. А.* Распределение йода в осадках Тихого океана и накопление его в иловых водах в процессе их метаморфизации / Г. А. Павлова, О. В. Шишкина // Геохимия. – 1973. – № 7. – С. 1056–1066.

78. *Перельман А. И.* Геохимия биосферы / А. И. Перельман. – М. : Наука, 1973. – 167 с.

79. *Петров Ю. Е.* Диатомовые водоросли / Ю. Е. Петров // Большая сов. энциклопедия. – М. : Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – С. 240–241.

80. *Полянский Ю. И.* Радиолярии / Ю. И. Полянский // Большая сов. энциклопедия. – М. : Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 21. – С. 374.

81. *Попп І. Т.* Постседиментаційні перетворення біогенних силіцитів Українських Карпат / І. Т. Попп, Ю. М. Сеньковський // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1996. – № 3–4. – С. 40–51.

82. *Попп І. Т.* Аутигенне мінералоутворення в карбонатно-кремнистих відкладах мезозой-кайнозою Українських Карпат / І. Попп // Мінерал. зб. – 2002. – № 52, вип. 2. – С. 119–126.

83. *Попп І.* Аутигенне мінералоутворення в бітумінозних окремнілих відкладах нижньої крейди й олігоцену

Українських Карпат / І. Попп // Мінерал. зб. – 2007. – № 57, вип. 1. – С. 108–115.

84. *Порфирьев В. Б.* Природа нефти, газа и ископаемых углей / В. Б. Порфирьев // Избр. тр. в 2 т. Абиогенная нефть. Т. 2 / Отв. ред. Е. Ф. Шнюков. – Киев : Наук. думка, 1987. – 256 с.

85. Проблемы происхождения нефти / Отв. ред. В. Б. Порфирьев. – Киев : Наук. думка, – 1966. – 235 с.

86. Проблемы происхождения нефти и газа и образование их промышленных залежей / отв. ред. Г.Н. Доленко. – Киев : Наук. думка, 1966. – 187 с.

87. *Прокофьева И. А.* Озон в атмосфере / И. А. Прокофьева // Большая сов. энциклопедия. – М. : Сов. энциклопедия, 1974. – Т. 18. – С. 324.

88. *Рапопорт С. М.* Медицинская биохимия / С. М. Рапопорт. – М. : Медицина, 1966. – 892 с.

89. *Роде А. А.* Почва / А. А. Роде, В. М. Фридланд // Большая сов. энциклопедия. – М. : Сов. энциклопедия, 1975. – Т. 20. – С. 444–447.

90. *Розанов А. Ю.* К проблеме генезиса древних фосфоритов Азии / А. Ю. Розанов, Е. Л. Жигалло // Литология и полезные ископаемые. – 1989. – № 3. – С. 67–82.

91. *Розанов А. Ю.* Ископаемые бактерии и новый взгляд на процессы осадкообразования / А. Ю. Розанов // Соросовский образовательный журн. – 1999. – № 10. – С. 63–67.

92. *Ронов А. Б.* Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов / А. Б. Ронов, А. А. Ярошевский, А. Л. Мигдисов. – М. : Наука, 1990. – 182 с.

93. *Сауков А. А.* Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых / А. А. Сауков. – М. : Моск. гос. ун-т, 1963. – 248 с.

94. *Сауков А. А.* Геохимия. – М.: Наука, 1975.

95. *Сворень Й. М.* Нова теорія синтезу і генезису природних вуглеводнів: абіогенно-біогенний дуалізм / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Доп. НАН України. – 2006. – № 2. – С. 111–115.

96. *Сеньковский Ю. М.* Силіцити крейди південно-західного схилу Східно-Європейської платформи / Ю. М. Сеньковський. – К. : Наук. думка, 1973. – 155 с.

97. *Сеньковский А. Ю.* Электронно-микроскопическое исследование шельфовых фосфоритов мела Волыно-Подолии и Предкарпатья / А. Ю. Сеньковский // Геол. журн. – 1982. – Т. 42, № 4. – С. 127–131.

98. *Сеньковский Ю. Н.* Фосфориты Запада Украины / Ю. Н. Сеньковский, В. В. Глушко, А. Ю. Сеньковский. – Киев : Наук. думка, 1989. – 131 с.

99. *Сливко М. М.* О взаимосвязи между периодической системой Д.И. Менделеева и изоморфизмом / М. М. Сливко // Минерал. сб. – 1969. – № 23, вип. 1. – С. 27–32.

100. *Смирнов Г. А.* Условия образования кремнистых тел в карбонатных породах / Г. А. Смирнов, Г. Г. Федорова, А. М. Тумпянский // Литология и полезные ископаемые. – 1969. – № 3. – С. 119–125.

101. *Соботович Е. В.* Великий кобзар природознавства / Е. В. Соботович, В. В. Долін // Вибрані наукові праці академіка В.І. Вернадського. – К., 2012. – Т. 7, кн. 1. – С. 23–35.

102. *Соколов В. А.* Геохимия газов земной коры и атмосферы / В. А. Соколов. – М.: Недра, 1966. – 301 с.

103. Справочник по геохимии / Г. В. Войткевич, А. В. Кокин, А. Е. Мирошников, В. Г. Прохоров. – М. : Недра, 1990. – 480 с.

104. *Тихомирова Н. С.* Моделирование фосфатоосаждения в лабораторных культурах цианобактерий / Н. С. Тихомирова, В. К. Орлеанский // Литология и полезные ископаемые. – 1994. – Т. 29, № 1. – С. 135–140.

105. *Тугаринов А. И.* Общая геохимия / А. И. Тугаринов. – М. : Атомиздат. 1973. 288 с.

106. *Феношин У. І.* Глауконіти – природні сорбенти радіоізотопів стронцію та цезію / У. І. Феношин, О. В. Цьонь, Ю. О. Ольховик та ін. // Мінерал. журн. – 1995. – № 3. – С. 97–102.

107. *Феношин У.* Проблема генезису глауконіту / У. Феношин, П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2002. – № 52, вип. 2. – С. 138–146.

108. *Ферсман А. Е.* Земная кора и определение ее кларков / А. Е. Ферсман // Избр. труды. – М. : Изд-во АН СССР, 1955. – Т. 3. – С. 160–195.

109. *Хворова И. В.* Микроструктуры кремнистых пород / И. В. Хворова, А. Л. Дмитрик. – М. : Наука, 1972. – 102 с.

110. *Хорн Р.* Элементарный состав морской воды / Р. Хорн // Морская химия. – М.: Наука, 1972. – С. 123–125.

111. *Цибальникова А.* Электронно-микроскопическое изучение формы кристаллов глауконита / А. Цибальникова, В. А. Дриц, А. Л. Дмитрик // Литология и полезные ископаемые. – 1973. – № 1. – С. 121–127.

112. *Чебаненко І. І.* Нова теорыя формування нафтових і газових родовищ (осадово-неорганічна) / І. І. Чебаненко, М. І. Євдощук, В. П. Клочко, В. С. Токовенко // Доп. НАН України. – 1999. – № 10. – С. 118–120.

113. *Чекалюк Э. Б.* Термодинамические основы теории минерального происхождения нефти / отв. ред. Г. Н. Доленко. – Киев : Наук. думка. – 1971. – 256 с.

114. *Шабанина Н. В.* О роли нанопланктона в образовании среднеэоценовой фосфоритоносной формации Центральных Кизылкумов / Н. В. Шабанина, В. С. Бойко, П. И. Журавлев, Ю. П. Журавлев // Литология и полезные ископаемые. – 1981. – № 6. – С. 102–106.

115. *Шишкина О. В.* Накопление йода в иловых водах скважин бурения в Черном море / О. В. Шишкина, Г. А. Павлова,

А. П. Лисицин // Докл. АН СССР. – 1979. – Т. 248, № 3. – С. 735–738.

116. *Юдович Я. Э.* Элементы-примеси в ископаемых углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, А. В. Мерц. – Л.: Наука, 1985. – 239 с.

117. *Яковлева М. Е.* О рентгеновской диагностике кварца и халцедона / М. Е. Яковлева, О. Л. Свешникова, Т. С. Бут // Новые данные о минералах СССР. – М. : Наука, 1976. – С. 234–237.

118. *Яншина Ф. Т.* Представление В. И. Вернадского о живом веществе в его трудах по геохимии / Ф. Т. Яншина // Избранные научные труды академика В. И. Вернадского. – Киев, 2012. – Т. 7, кн. 2. – С. 547–567.

119. *Яхонтова Л. К.* Зона гипергенеза рудных месторождений как биокосная система / Л. К. Яхонтова, Л. Г. Нестерович. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1983. – 58 с.

120. *Ilieva A*. Structural state of opal siliceous rocks, Eastern Rhodoeps / A. Ilieva, B. Mihailova // Compt. rend. Acad. Bulg. Sci. – 2002. – Vol. 55, N 2. – P. 65–70.

121. Mineralogical characteristics and geological significance of Albian (Early Cretaceous) glauconite in Zanda, southwestern Tibet, China / Xiang Li [et al.] // Clay Minerals. – 2012. – Vol. 47. – P. 45–58.

122. *Sarà M*. Two new species of *Tethya* (*Porifera*, *Demospongiae*) from the Canary and Cape Verde Islands / M. Sarà & G. Bavestrello // Italian J. of Zoology. – 1998. – Vol. 65. – P. 371–376.

123. *Sims P. A*. Evolution of the diatoms: insights from fossil, biological and molecular data / P. A. Sims, D. G. Mann & L. K. Medlin // Phycologia. – 2006. – Vol. 45. – P. 361–402.

124. *Tschernich R. W*. Zeolites of the world / Rudy W. Tschernich. – Geosience Press, Inc., 1992. – 563 p.

125. *Van de Paverd P. J*. Recent Polycystine Radiolaria from the Snellius-II Expedition : Ph. D. thesis / P. J. Van de Paverd. – Center

for Marine Earth Science (the Netherlands) and Paleontological Museum in Oslo (Norway), 1995. – 351 p.

126. Van Soest R. W. M. Tetractinellid and hadromerid sponges of the Sultanate of Oman / R. W. M. van Soest, E. J. Beglinger // Zoologische Mededelingen. – 2008. – Bd. 82.

127. Welton Joann E. SEM Petrology Atlas / Joann E. Welton. – American Association of Petroleum Geologists, 1984. – 237 p.

ГЕОХІМІЯ БІОСФЕРИ. *Резюме*

Розглянуто головні риси геохімії біосфери, яка охоплює осадову оболонку зеленої кори, гідросферу і частину атмосфери, на підставі аналізу наукових праць В. Вернадського, інших учених та власних мінералого-геохімічних і біогеохімічних досліджень.

На відміну від біологів, які вивчають окремі організми, геологічна роль яких мізерна, В. Вернадський вивчав сукупність усіх організмів у тісному взаємозв'язку з навколишнім природним середовищем і з'ясував, що жива речовина – це могутня геологічна сила, яка змінила нашу планету.

Висвітлено геохімічні та біогеохімічні процеси, пов'язані зі здатністю зелених рослин унаслідок фотосинтезу виділяти вільний кисень, який змінив хімічний склад атмосфери, гідросфери і поверхню літосфери.

Описано поширення життя на Землі, еволюційні зміни організмів та їхні біогеохімічні функції, розглянуто питання про початок і вічність життя. Згідно з науковими дослідженнями, живе народжується від живого і численні спроби синтезувати живе не мали успіху.

Розглянуто результати вивчення хімічного складу земної кори, осадових порід, ґрунтів і організмів. З'ясовано, що мікроорганізми беруть активну участь в утворенні осадових порід, руд і мінералів та здатні розкладати силікати, сульфіди й інші мінерали.

На підставі хімічного складу нафт В. Вернадський дійшов висновку, що нафти мають біогенне походження і їхній склад залежить від складу первинних органічних тіл, з яких вони утворилися, та геологічних умов їхнього перетворення. Біогенне походження нафт підтверджене й підвищеним вмістом йоду в підземних водах нафтогазоносних басейнів, що виділився з організмів у процесі їхнього розкладу.

Рослини здатні концентрувати з ґрунтів окремі хімічні елементи, що веде до зміни їхніх морфологічних ознак або ж до появи певних видів рослинності. На цьому ґрунтуються геохімічні методи розшуків родовищ корисних копалин.

Висвітлено біогеохімічні процеси в гідросфері, роль води в житті організмів та фізико-хімічні властивості води. Описано хімічний склад океанічної води, форми знаходження в ній хімічних елементів, області морів, збагачені життям, хімічний склад морських організмів та деякі геохімічні особливості континентальних вод.

Розглянуто питання про хімічний склад наземної і підземної атмосфери та вплив атмосфери на життя на Землі.

Стисло висвітлено колообіг хімічних елементів і їхніх сполук упродовж геологічної історії нашої планети. У післямові описано надзвичайно складну будову живої і неживої природи і зазначено про вічність і безконечність світу.

GEOCHEMISTRY OF BIOSPHERE. *Summary*

The main features of geochemistry of the biosphere which cover the earth's sedimentary shell, hydrosphere and part of the atmosphere based on the analysis of scientific works by V. Vernadsky, other scientists and own mineralogical-geochemical and biogeochemical studies are considered.

Unlike biologists which study certain organisms whose geological role is negligible, Vernadsky studied the totality of all organisms in close relationship with the natural environment and discovered that living matter is a robust geological power that has changed our planet.

The geochemical and biogeochemical processes associated with the ability of green plants to produce free oxygen as a result of photosynthesis, which has changed the chemical composition of the atmosphere, the hydrosphere and the surface of the lithosphere have been considered.

The expansion of life on Earth, evolutionary changes of organisms and their biogeochemical functions are described, the question about the beginning and eternity of life is considered. According to researches, a living is born from a living one and numerous attempts to synthesize a living have not been succeeded.

The study results of the chemical composition of the crust, sedimentary rocks, soils and organisms are considered. It has been found that microorganisms are actively involved in the formation of

sedimentary rocks, ores and minerals and are capable to decompose silicates, sulphides and other minerals.

Based on the chemical composition of oils, V. Vernadsky came to the conclusion that the oils have the biogenic origin and their composition depends on the composition of the primary organic from which they were formed from and the geological conditions for their transformation. Biogenic origin of oil is confirmed by the high rate of iodine in underground waters of oil and gas basins, which was emitted from organisms in the process of their decomposition.

Plants are able to concentrate certain chemical elements from the soil, which leads to changes in their morphological characteristics or to the appearance of certain types of vegetation. This is a base for biogeochemical methods of mineral deposits exploration.

The biogeochemical processes in the hydrosphere, the role of water in the life of organisms and the physical and chemical properties of water are presented. The chemical composition of ocean water, the forms of chemical elements, the area of seas and oceans enriched in life, the chemical composition of marine organisms and some geochemical features of continental waters are described.

The question about the chemical composition of the ground and underground atmosphere and the influence of the atmosphere on life on the Earth are considered.

The cycle of chemical elements and their compounds during the geological history of our planet is briefly elucidated. The afterword describes an extremely complex structure of the living and inanimate nature of the eternal and infinite World.

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

Білоніжка Петро Михайлович

ГЕОХІМІЯ БІОСФЕРИ

Монографія

Редактор *М. М. Мартиняк*
Технічний редактор *С. З. Сеник*
Комп'ютерне верстання *Л. М. Семенович*
Обкладинка *Л. В. Войтович*

Формат 60×84 $^{1}/_{16}$. Умовн. друк арк. 10,46.
Зам. 11/05.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000

СВІДОЦТВО
про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серія ДК № 3059 від 13.12.2007 р.

Друк ТзОВ «Простір-М»

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серія ДК № 2167 від 21.04.2005 р.

вул. Чайковського, 8, м. Львів, 79000,
тел.: (032) 261-09-05, e-mail: prostir@litech.net