

# СЕРЕБРО В ПОЧВАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ ЯКУТСКА

В. Н. Макаров



**Владимир Николаевич Макаров,**

доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории подземных вод и геохимии криолитозоны Института мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, г. Якутск

Один из благородных металлов – серебро – известно человечеству несколько тысячелетий. Об этом свидетельствуют многочисленные изделия, найденные в древних захоронениях, и примитивные горные выработки, сохранившиеся до наших дней.

Серебро (Ag) – мягкий металл светло-серого цвета, редкий (табл. 1) благородный токсичный, сильно токсичен для низших организмов; возможно жизненно необходимый металл.

Серебро образует в поверхностных процессах подвижные  $Ag^+$ ,  $Ag^{2+}$ ,  $AgO^+$ ,  $AgO^-$ ,  $Ag(SO_4)_2^{3-}$ , но слабо мобилизуется, особенно при  $pH > 4$  [3]. Мигрирует в виде комплексного иона в кислых и щелочных водах окисли-

тельной обстановки. Гуминовые кислоты хорошо связывают большинство комплексов Ag, в связи с чем серебро может накапливаться в поверхностном слое почвы. Основные медико-биологические и миграционные свойства этого элемента приведены в табл. 2.

Отличительной малоизвестной, но определяющей геохимию особенностью является высокая степень подвижности Ag в водных растворах [7]. Отмечается сходство  $Ag^+$  и  $Au^+$  по степени подвижности [8].

В настоящее время большая часть серебра (70–80 % мировой добычи) представляет собой побочный продукт переработки комплексных

Таблица 1  
**Распространённость Ag в окружающей природной среде**

Компоненты природной среды	Единицы измерения	Ag	Источники
Кларк земной коры	мг/т	73	[1]
Кларк осадочных пород	-«-	100	
Почвы	-«-	50	[2, 3]

Таблица 2  
**Медико-биологические и миграционные свойства Ag [4–6]**

Параметры	Основные свойства
Геохимический барьер	Физико-химические: сульфидный и глеевый, восстановительно-сероводородный
Миграция	В виде органических комплексов и комплексного иона в кислых и щелочных водах окислительной обстановки
Растения-концентраторы	Огурцы, капуста, грибы, зелёные водоросли, полынь, тысячелистник, шалфей
Токсичность	Сильно токсичен для низших организмов, возможно жизненно необходимый металл. Заболевания, вызванные избытком Ag: аргирия. Токсичная доза Ag в организме 60 мг, летальная – 1,3–6,2 г
Медико-биологические свойства	Серебро – природный антибиотик, обладает широким спектром действия, активен в отношении 700 видов бактерий вирусов и грибков. Оно не только уничтожает микроорганизмы, но и очищает организм, выводит токсины. Ионы серебра препятствуют росту и размножению микробной клетки. Недостаток Ag в организме приводит к нарушению работы иммунной системы и возникновению простудных, вирусных и инфекционных заболеваний. В малых концентрациях широко применяется для обеззараживания воды. Малые дозы Ag способствуют повышению общей сопротивляемости организма, а большие дозировки угнетают иммунитет. В медицине существуют различные лекарственные препараты, основанные на Ag. Ежедневный приём с пищей 0,0014–0,08 мг

серебросодержащих руд цветных металлов и золотых руд.

Серебро отличается высоким показателем технофильности, т. е. степенью его использования по отношению к его содержанию в литосфере, так как масса ежегодной добычи Ag значительно превышает его кларк<sup>1</sup> в литосфере. Благодаря очень низкому кларку в литосфере значение показателя технофильности (отношение массы ежегодной добычи элемента к его кларку в литосфере) Ag очень высоко – около 10<sup>9</sup>, примерно на уровне Au, Bi и Cd, и уступает только углероду [5]. По этой же причине – из-за малого кларка в литосфере – модуль техногенного давления, т. е. количество Ag, поступающего из техногенных потоков в природную среду на единицу площади, один из самых низких – 0,001–0,01 кг/км<sup>2</sup> год.

Современные (голоценовые) аллювиальные отложения в долине р. Лены (Туймаада), представляющие собой почвообразующий субстрат, являются исходным поставщиком продуктов гипергенного выветривания и имеют исключительное значение для формирования современного элювия и почв.

Геологические (природные) аллювиальные отложения четвертичного возраста во многом определили минералогический и химический состав культурного слоя. С археологической точки зрения «культурный слой» (неприродного происхождения) – термин для обозначения слоя земли, содержащего следы деятельности человека.

Оценить много или мало Ag в аллювии р. Лены можно, если сравнить содержание этого элемента в аллювиальных отложениях (среднее в интервале глубин 10–20 м) в районе г. Якутска с кларком земной коры (КЗК). Результаты сравнительного анализа показывают, что аллювиальные четвертичные отложения в районе города геохимически специализированы на Ag, содержание которого превышает кларк на 16 % (табл. 3).

С увеличением дисперсности пород содержание Ag возрастает: в супесях и суглинках до 0,30 мг/кг, примерно в 3–4 раза выше, чем в среднем в четвертичных

аллювиальных отложениях и в подстилающих их алевролитах юрского возраста (табл. 4).

Накопление Ag в техногенных городских отложениях (культурном слое) связано не только с деятельностью человека, но и с высоким содержанием в естественных горных породах, на которых сформировался этот слой. Серебро является одним из унаследованных компонентов, которые были в местных аллювиальных отложениях до их преобразования в культурный слой. Величина контрастности техногенных геохимических аномалий, отношение среднего содержания микроэлементов в грунтах культурного слоя и в аллювиальных отложениях показаны в табл. 5.

По величине контрастности техногенных геохимических аномалий Ag попадает в группу среднеконтрастных компонентов в грунтах культурного слоя, наряду с Au, макрокомпонентами (Mg, C, Ca).

Культурный слой, сформировавшийся в Якутске, неоднороден. Образование литологических и геохимических параметров культурного слоя происходило в два исторических этапа: первый – «деревенский» – на протяжении более 350 лет, со дня начала застройки территории (1642 г.) до середины 50-х годов XX в.; второй – «городской», когда в последние 60–70 лет сформировалась собственно урбанизированная территория. Многолетнее промерзание пород определило специфические условия толщи техногенных отложений, с различным химическим и минеральным составом, разным строением, физико-механическими свойствами и особенностью миграции химических элементов.

Таблица 3  
Сравнение концентрации Ag в аллювиальных отложениях р. Лены (район г. Якутска) с кларком земной коры, мг/кг

Элементы	Q <sub>ал</sub> [9]	КЗК [1]	Q <sub>ал</sub> / КЗК
Ag	0,085	0,073	1,16

Таблица 4  
Среднее содержание Ag в четвертичных (Q<sub>ал</sub>) и юрских (J<sub>3</sub>) отложениях в районе г. Якутска, мг/кг

Q <sub>ал</sub>							J <sub>3</sub>	КЗК [1]
Суглинок, тяжелый	Суглинок, средний	Супесь	Песок пылеватый	Песок мелкозернистый	Песок среднезернистый	Среднее	Алевролит	
0,30	0,30	0,30	0,10	0,16	0,10	0,085	0,10	0,073

Таблица 5  
Контрастность техногенных геохимических аномалий в грунтах культурного слоя по отношению к аллювиальным отложениям – Q<sub>ал</sub>

Высококонтрастные		Среднеконтрастные		Слабоконтрастные	Инертные
>10	5–10	3–5	2–3	1,5–2	~1
Cl, NO <sub>3</sub> , K, Na, NO <sub>2</sub>	Hg, S	Mg, Ag, Au, C, Ca	Li, V, Co, Zn, W, Pb	P, Cr, Ni, Cu, Ge, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Sn	Ti, Mn, Ga, Y, Mo, Bi, Nb, B

<sup>1</sup> Кларк – среднее содержание химических элементов в земной коре, гидросфере и других системах, по отношению к общей массе этой системы.

Геохимическая характеристика аллювиальных отложений и культурного слоя получена в основном при изучении керна буровых скважин в ходе комплексного геокриологического и геохимического мониторинга, проведённого в 2010–2012 гг. ИМЗ СО РАН. Рассматривалось распределение Ag в грунтах скважин, пройденных в районах города с различным временем освоения, от самых «древних» (300–350-летних) до современных, возраст которых менее 50 лет. Их сопоставление позволяет судить об изменении содержания Ag в культурном слое каждой из областей урбанизации, различающихся возрастом освоения – городской застройки, а следовательно, и техногенного воздействия.

Распределение Ag в «древних» грунтах культурного слоя с возрастом более 300 лет изучено по керну буровой скважины, пройденной на территории городского района «Старый город». На карте «Плань города Якутска 1770 года» [10] место расположения скважины находится в районе гостиных дворов. К концу XVIII в. эта территория была уже хорошо освоена. Здесь располагалась церковь Преображение господне, гостиные дворы, многочисленные дворовые постройки.

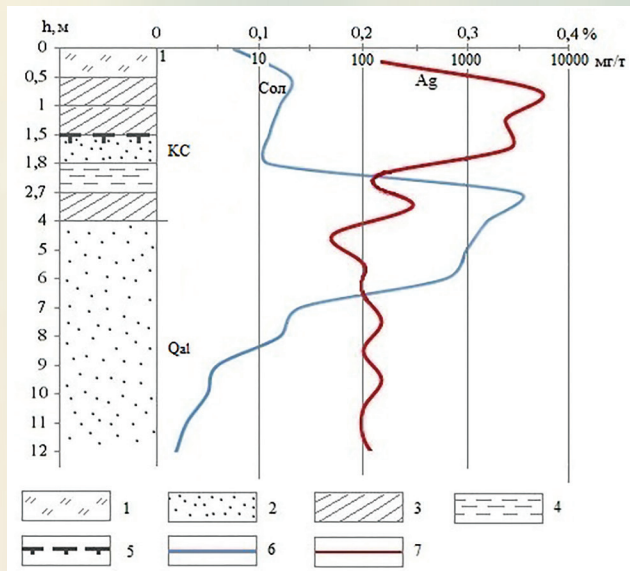
Разрез отложений, вскрытых скважиной, представлен почвенно-растительным слоем мощностью около 0,5 м; ниже – в интервале 0,5–1,5 м – сезонно-талыми грунтами культурного слоя (суглинок чёрного цвета с органикой и древесной щепой); 1,5–4,0 м – мёрзлыми грунтами культурного слоя (песок, глина и суглинок); далее с 4 м и до забоя скважины (12 м) залегают аллювиальные отложения четвертичного возраста (песок серый, среднезернистый, твёрдомёрзлый, льдистый) (рис. 1). Мощность грунтов культурного слоя по литологическому описанию оценивается в 4,0 м, что соответ-

ствует усреднённым данным о его мощности в районах города с продолжительностью техногенного воздействия около 300 лет [11, 12].

По химическим свойствам грунты культурного слоя отличаются: 1) преимущественно щелочной реакцией среды (в среднем  $pH = 7,26$ ); 2) повышенной засоленностью (в среднем 0,075–0,35 %) за счет присутствия хлоридов; 3) аномальной концентрацией Ag, которая в 50 раз выше, чем в незатронутых техногенезом аллювиальных отложениях.

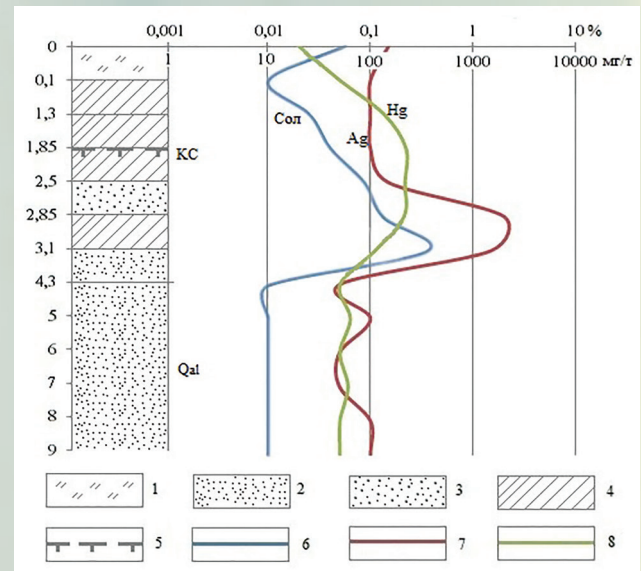
Аномальные концентрации Ag полностью насыщают грунты культурного слоя, как промерзающие, так и мёрзлые, и прослеживаются почти до кровли аллювиальных отложений. Глубже, в многолетнемёрзлых аллювиальных отложениях, концентрации Ag не превышают фоновых значений. В то же время в мёрзлых грунтах культурного слоя и кровле аллювиальных отложений наблюдается чёткая аномалия щёлочности и засоленности, прослеживаемая до глубины 8–9 м, формирование которой в аллювии не связано с непосредственным техногенным воздействием, а обусловлено миграцией из очага загрязнения (см. рис. 1).

Грунты культурного слоя с возрастом техногенеза около 200–250 лет были вскрыты скважиной, расположенной к востоку от территории бывшего Спасского монастыря. Подошва сезонно-талого слоя находится на глубине 1,85 м, мощность культурного слоя оценивается в 4,3 м. Верхняя часть разреза до глубины 2,5 м сложена современными техногенными грунтами: суглинки с включениями органики, щебня, обломков кирпичей, древесной. Для них характерно слабое засоление, фоновые концентрации Hg и Ag и слабая аномалия Ag (150 мг/т) в почвенно-растительном слое (рис. 2).



**Рис. 1. Распределение Ag и засоленность отложений аллювия и 300-летних грунтов культурного слоя:**

1 – почвенно-растительный слой; 2 – песок; 3 – суглинок; 4 – глина; 5 – кровля ММП; 6 – солёность, %; 7 – содержание Ag, мг/т



**Рис. 2. Распределение микроэлементов и засоленность 200-летних грунтов культурного слоя и аллювиальных отложений:**

1–6 – см. рис. 1; 7–8 – содержание микроэлементов, мг/т: 7 – Ag; 8 – Hg

В отличие от распределения Ag в древних отложениях (см. рис. 1) контрастная аномалия серебра установлена в нижней части культурного слоя в интервале глубин 2,5–4,3 м, она совпадает со слабой аномалией Hg и повышенной солёностью грунтов. Граница культурного слоя и аллювия чётко фиксируется по резкому снижению до фоновой концентрации всех компонентов.

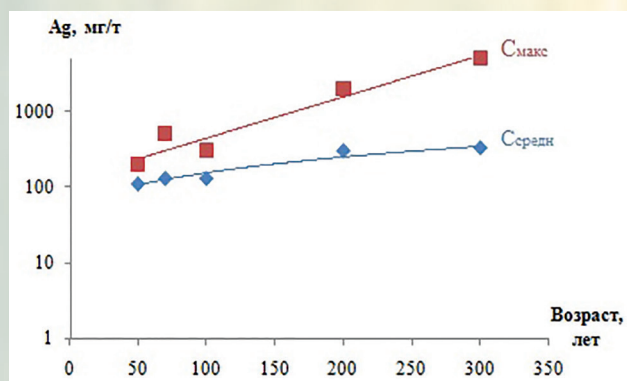
Распределение Ag в самых молодых грунтах было изучено по керну скважины, пройденной в намывных песках, слагающих плоскую поверхность искусственно созданной террасы (микрорайон № 202). Разрез скважины свидетельствует о значительной мощности (8 м) замороженной сверху толщи намывных песков и большой глубине (4,1 м) сезонного протаивания. Вскрытые скважиной породы на глубине более 8,0 м принадлежат к отложениям гидрогенного талика.

Для формирующихся техногенных почв до глубины 0,2–0,5 м характерна слабая засоленность (гидрокарбонатами и хлоридами) и слабоаномальные концентрации Ag и Mn (рис. 3).

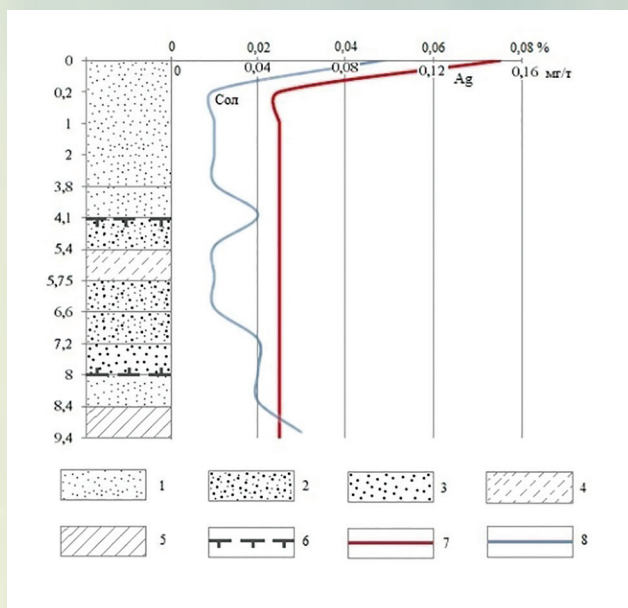
Типичные геохимические показатели техногенного воздействия Pb, Hg, а также Ag не фиксируют техногенного загрязнения грунтов. Антропогенное давление в течение последних 35–40 лет практически не оказало воздействия и на солевой состав грунтов: величина солёности, содержание хлоридов и гидрокарбонатов в намывных песках и аллювиальных отложениях не превышают фоновых значений. Аномальные концентрации Ag

и геохимические показатели техногенного загрязнения намывных песков не распространяются глубже 0,5 м.

Установлена функциональная зависимость концентрации (среднее геометрическое и максимальное) Ag в грунтах культурного слоя от возраста техногенного воздействия (рис. 4). В самых старых (250–350-летних) грунтах культурного слоя средняя концентрация Ag в 2–3 раза выше, чем в более молодых, а максимальные значения достигают величины 2–5 г/т.



**Рис. 4. Зависимость концентрации Ag в грунтах культурного слоя от возраста техногенного воздействия**



**Рис. 3. Содержание Ag и засоленность намывных грунтов 202 микрорайона г. Якутска:**

- 1 – песок мелкозернистый и среднезернистый, кварц-полевошпатовый;
- 2 – песок мелкозернистый и среднезернистый, кварц-полевошпатовый, с включением мелкой гальки;
- 3 – песок среднезернистый, с тонкими прослоями тёмно-серой супеси;
- 4 – супесь;
- 5 – суглинок;
- 6 – кровля ММП;
- 7 – содержание Ag, мг/т;
- 8 – солёность, %

Полученные геохимические данные позволяют проследить особенности формирования геохимических полей Ag в сезонно-талых и мёрзлых отложениях культурного слоя.

Анализируя изменение среднего содержания Ag в грунтах культурного слоя с разной продолжительностью техногенного воздействия, можно прийти к следующим выводам.

1. Среднее содержание Ag в «древних» грунтах культурного слоя мало различается: в двухсотлетних – 300 мг/т, в трехсотлетних – 330 мг/т (максимальное до 2000–5000 мг/т), но значительно выше, чем в более молодых, и примерно в 3,5 раза, чем в  $Q_{al}$ . Если проанализировать постепенное повышение концентрации Ag в этот период времени по сравнению с первоначальным ( $Q_{al}$ ), то техногенное поступление металла в «древние» грунты культурного слоя можно оценить в 0,82–1,08 мг/т·год.

2. Среднее содержание Ag в грунтах культурного слоя с возрастом  $\leq 100$  лет колеблется в пределах 110–130 мг/т (максимальное до 200–500 мг/т), что на 30–50 % выше присутствия металла в аллювиальных отложениях. Техногенное поступление Ag в грунты культурного слоя в этот период относительно равномерно, около 0,50 мг/т·год, т. е. в 1,5–2 раза ниже, чем в более древних отложениях, что можно объяснить уменьшением использования серебра в быту.

Для культурного слоя, возраст которого превышает 200–250 лет, характерны высокие концентрации Ag. Геохимические аномалии Ag в ряде случаев могут быть вызваны существованием зон бытового или промышленного загрязнения в прошлом, определённой

хозяйственно-бытовой и производственной деятельностью, возможно, ювелирным делом (Ag, Au и Hg) или скоплениями этого металла, связанными с наличием серебряных изделий (монеты и др.). Пункты с аномальными концентрациями Ag в отложениях культурного слоя находятся в старой части Якутска с возрастом застройки более 200 лет (рис. 5).



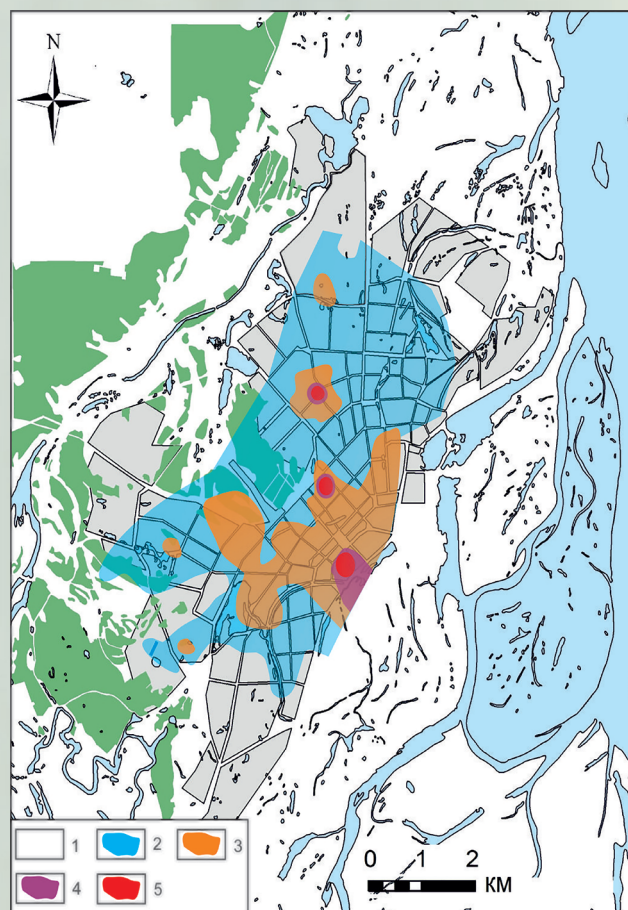
**Рис. 5. Геохимические аномалии Ag в грунтах культурного слоя**

Содержание Ag в городских почвах изучалось ИМЗ СО РАН с 1984 г. при мониторинговых литохимических съёмках. Среднее содержание Ag в почвах 0,14 (геометрическое) – 0,17 (арифметическое), максимальное 10 мг/кг. Концентрация водорастворимых форм Ag в среднем 0,03–0,04 мг/кг, примерно 0,06 % от общего количества металла.

Накопление Ag в техногенных городских почвах связано не только с деятельностью человека, но и с высоким содержанием в естественных горных породах –

аллювиальных отложениях (см. табл. 3), на которых сформировался почвенный покров. В процессе антропогенного воздействия в верхнем слое городских почв (0–0,5 м) в два раза по сравнению с содержанием в аллювиальных отложениях возросла концентрация Ag и ряда других халькофильных элементов (Hg, Zn, Pb).

Аномалии Ag в почвах города образуют обширное поле в центре города, преимущественно в его старой части, и три небольших по размеру аномалий к северу и западу от основного поля (рис. 6).



**Рис. 6. Распределение Ag в почвах, мг/кг: 1 – < 0,2; 2 – 0,2–0,3; 3 – 0,3–0,4; 4 – 0,5–0,8; 5 – 0,9–1,0**

Три наиболее контрастных аномалии Ag (500–900 мг/т) протягиваются линейно примерно на 2,5 км в северо-западном направлении, располагаясь в пределах кварталов «В» на юге, «48» на севере и «128» в средней части линеаamenta. Максимальные концентрации Ag (1–10 г/т) встречаются отдельными точками как в старой части города (квартал «В»), так и в относительно молодых районах.

Среднее содержание Ag в литогенной среде Якутска (коренные породы кембрийского и юрского возраста, аллювиальные четвертичные отложения, техногенные отложения – культурный слой грунтов и почвы) приведено в табл. 6.

Таблица 6  
Распространение Ag в литогенной среде Якутска

Литогенная среда	Ед. изм.	Ag
Карбонатные отложения, $E_1$	мг/кг	0,088
Терригенные отложения, $J_1$	-«-	0,102
Аллювиальные отложения, $Q_{ал}$	-«-	0,085
Техногенные отложения – культурный слой		
$C_{\text{сред. геом}}$	мг/кг	0,180
Почвы		
$C_{\text{сред. арифм}}$	мг/кг	0,17
$C_{\text{сред. геом}}$	-«-	0,14

**Выводы**

● Исторические, техногенные и геохронологические условия формирования культурного слоя в г. Якутске определили особенности химического и минерального состава, строения, физико-механических свойств толщи сезонно-талых и мёрзлых техногенных отложений, миграции химических элементов, в том числе и Ag.

● Концентрирование Ag в грунтах культурного слоя обусловлено геохимическими свойствами аллювиальных четвертичных отложений, обогащённых Ag, и поступлением металла при техногенном воздействии.

● Максимальное содержание Ag наблюдается в «древних» грунтах культурного слоя в интервале глубин 1–4 м. Скорость техногенного поступления Ag в грунты в это время составляла примерно 0,8–1,0 мг/т·год, а в более молодые отложения в 1,5–2 раза ниже.

● Контрастные аномалии Ag в старых районах города охватывают полностью культурный слой (до глубины 5–6 м), до верхних горизонтов аллювиальных отложений. В молодых районах, с возрастом техногенного воздействия 100 и менее лет, Ag фиксируется в сезонно-талых грунтах и кровле мёрзлых грунтов культурного слоя (до глубины 2–4 м) или концентрируется только в почвенно-растительном слое.

● Аномальные концентрации Ag в отложениях культурного слоя отмечаются в старой части Якутска с возрастом застройки более 200 лет.

**Список литературы**

1. Виноградов, А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / А. П. Виноградов // *Геохимия*. – 1962. – № 7. – С. 555–571.

2. Bowen, H. J. M. *Environmental Chemistry of the Elements* / H. J. M. Bowen. – London – New York : Academic Press, 1979. – 333 p.

3. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М. : Мир, 1989. – 425 с.

4. Авцын, А. П. Патология человека на Севере / А. П. Авцын, А. А. Жаворонков, А. Г. Марачев [и др.]. – М. : Медицина, 1985. – 416 с.

5. Перельман, А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза / А. И. Перельман. – М. : Недра, 1972. – 288 с.

6. Эмсли, Дж. Элементы / Дж. Эмсли. – М. : Мир, 1993. – 256 с.

7. Макаров, В. Н. Геохимические поля в криолитозоне / В. Н. Макаров. – Якутск : Издательство Института мерзлотоведения СО РАН, 1998. – 116 с.

8. Минералы благородных металлов / О. Е. Юшко-Захарова, В. В. Иванов, Д. К. Щербачев [и др.]. – М. : Недра, 1986. – 272 с.

9. Подъячев, Б. П. Геохимические аномалии благородных металлов в осадочных отложениях Якутского поднятия / Б. П. Подъячев // *Система коренной источник – россыпь*. – Якутск : Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2009. – С. 166–173.

10. Попов, Г. А. История города Якутска. 1632–1917 гг. : краткие очерки / Г. А. Попов. – Якутск, 2007. – Т. III.

11. Дорофеев, И. В. Вековые изменения температуры многолетнемёрзлых грунтов в Якутске / И. В. Дорофеев, И. И. Сыромятников // *Вопросы географии Якутии*. Вып. 11. Влияние изменений климата на природные процессы криолитиозоны. – Якутск, 2013. – С. 103–108.

12. Макаров, В. Н. Геохимическая характеристика техногенных отложений (культурного слоя) в криолитозоне / В. Н. Макаров, Н. В. Торговкин // *Наука и образование*. – 2017. – № 3 (87). – С. 38–45.

**АРХИВ МУДРЫХ МЫСЛЕЙ**

**Деление науки на различные дисциплины – не более чем административная условность. Каждый творчески работающий учёный волен ломать любые барьеры, если это нужно для успеха его работы.**

**Н. Винер**

**Наука существует не ради себя самой, не для утоления жажды знания ограниченного числа своих жрецов. Её задача – увеличить сумму знаний всего рода человеческого и тем поднять его на более высокую ступень развития.**

**В. Сиенс**