

Геохимия ландшафтов

Литература

1. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
2. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. – М.: Астрейя, 1999. – 768 с.
3. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – 350 с.
4. Сает Ю.И. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Наука, 1990. – 335 с.

Геохимия – наука, рассматривающая закономерности перемещения и концентрации атомов различных химических элементов в зависимости от внешних и внутренних факторов.

Внутренние факторы определяются особенностями строения самих атомов.

Внешние факторы зависят от условий среды, включая формы нахождения как изучаемых элементов, так и элементов, создающих среду, в которой они находятся.

Часто **геохимию** определяют как **химию Земли**, однако это очень условное определение, зависящее от многих условий:

1. Неравномерная распространённость химических элементов в земной коре → в земной коре содержание одних элементов в миллиарды раз меньше, чем других → у части элементов остаются нереализованными многие химические свойства.

При этом в лабораториях не возникает проблемы для осуществления реакций с равными молярными концентрациями элементов.

2. Ограниченность (количественная) внешних факторов (температуры, давления, освещенности и др.) в условиях земной коры и, особенно, в условиях биосферы в отличие от тех, которые существуют в лабораториях → ограничение проявления многих свойств элементов.

3. Разнообразные формы нахождения химических элементов в земной коре:
- в виде солей или растворов,
 - формы совместного нахождения элементов - комплексные соединения, минералы, в которых элементы не могут проявлять свои собственные свойства.

4. В природных условиях практически никогда не происходят реакции только между отдельными определенными элементами - в них участвуют очень многие химические элементы.

В соответствии с законом Кларка-Вернадского: **в каждом природном объекте присутствуют все химические элементы.**

Все элементы участвуют в определенных химических реакциях. Многие из этих элементов ускоряют или замедляют реакции.

Геохимия изучает всю историю атомов химических элементов Земли (В.И. Вернадский – основатель геохимии).

Геохимия ландшафтов – изучает закономерности миграции, рассеяния и концентрации атомов в ландшафтах.

История Геохимии

Время рождения геохимии - 1908-1910 гг;

местом ее рождения считается МГУ, кафедра минералогии, которой руководил В.И. Вернадский.

Основоположники геохимии - академик А.Е. Ферсман и норвежский ученый В.М. Гольдшмидт, ими были открыты первые геохимические законы и закономерности.

В 1889 г Ф.У. Кларк (американский химик) на основании почти тысячи точных анализов систематически отобранных горных пород составил первую сводную таблицу среднего химического состава земной коры. Величины, характеризующие среднее содержание химических элементов, стали называть **кларками**.

Основные направления Геохимии

Геохимия техногенеза (природных и техногенных ландшафтов) - изучает миграцию и концентрацию химических элементов, происходящих в биосфере под воздействием техногенных и антропогенных процессов.

Геохимические методы поисков полезных ископаемых по вторичным литохимическим ореолам на основании геохимических процессов, происходящих в почвах.

Системный подход в геохимии

Системный подход включает в себя теорию и методологию изучения миграции и концентрации химических элементов в ландшафтах и позволяет получить целостное представление о геохимическом составе основных геосфер Земли.

Распространенность химических элементов

Закон Кларка-Вернадского о всеобщем рассеянии химических элементов - все элементы есть везде, речь может идти только о недостаточной чувствительности анализа, не позволяющего определить содержание того или иного элемента в изучаемой системе.

Существует несколько причин неравномерной распространенности элементов.

1. Кларки элементов в основном связаны со строением атомного ядра — в земной коре преобладают ядра с небольшим и четным числом протонов и нейтронов.

В земной коре преобладают легкие атомы, занимающие начальные клетки периодической системы, ядра которых содержат небольшое число протонов и нейтронов. После Fe (№ 26) нет ни одного элемента с большим кларком.

Также в земной коре преобладают элементы с четными порядковыми номерами и четными атомными массами, т.е. у которых атомные ядра содержат четное число протонов и нейтронов; кроме того среди атомов одного и того же элемента преобладают изотопы, массовые числа которых кратны 4.

Способность к минералообразованию, количеству самостоятельных минеральных видов зависит от:

- химических свойств элемента,
- его кларка.

При образовании минералов редкие катионы обычно связываются с распространенными анионами, а редкие анионы — с распространенными катионами.

Основной геохимический закон В.М.

Гольдшмидта: кларки элементов зависят от строения атомного ядра, а их миграция — от наружных электронов, определяющих химические свойства элементов.

БИОКОСНЫЕ СИСТЕМЫ – системы, в которых живые организмы и неорганическая материя тесно связаны между собой и взаимообусловлены.

По степени сложности выделяется несколько уровней организации биокосных систем:

1. Низший “доландшафтный уровень” — подсистемы ландшафта: почвы, коры выветривания, континентальные отложения, поверхностные и грунтовые воды, приземная атмосфера.

2. Ландшафт (природный) — это сложная неравновесная динамическая система земной поверхности, в которой происходит взаимодействие и взаимопроникновение элементов лито-, гидро- и атмосферы.

3. Надландшафтный уровень организации - биосфера Земли в целом, Мировой океан и др.

Деятельность человечества привела к преобразованию природных ландшафтов в техногенные, которые относятся к более сложному уровню организации со своей иерархией систем (техногенные почвы и грунтовые воды, техногенные ландшафты, ноосфера).

Элементарный ландшафт (Полынов Б.Б.) - представляет один определенный тип рельефа, сложенный одной породой или наносом и покрытый в каждый момент своего существования определенным растительным сообществом.

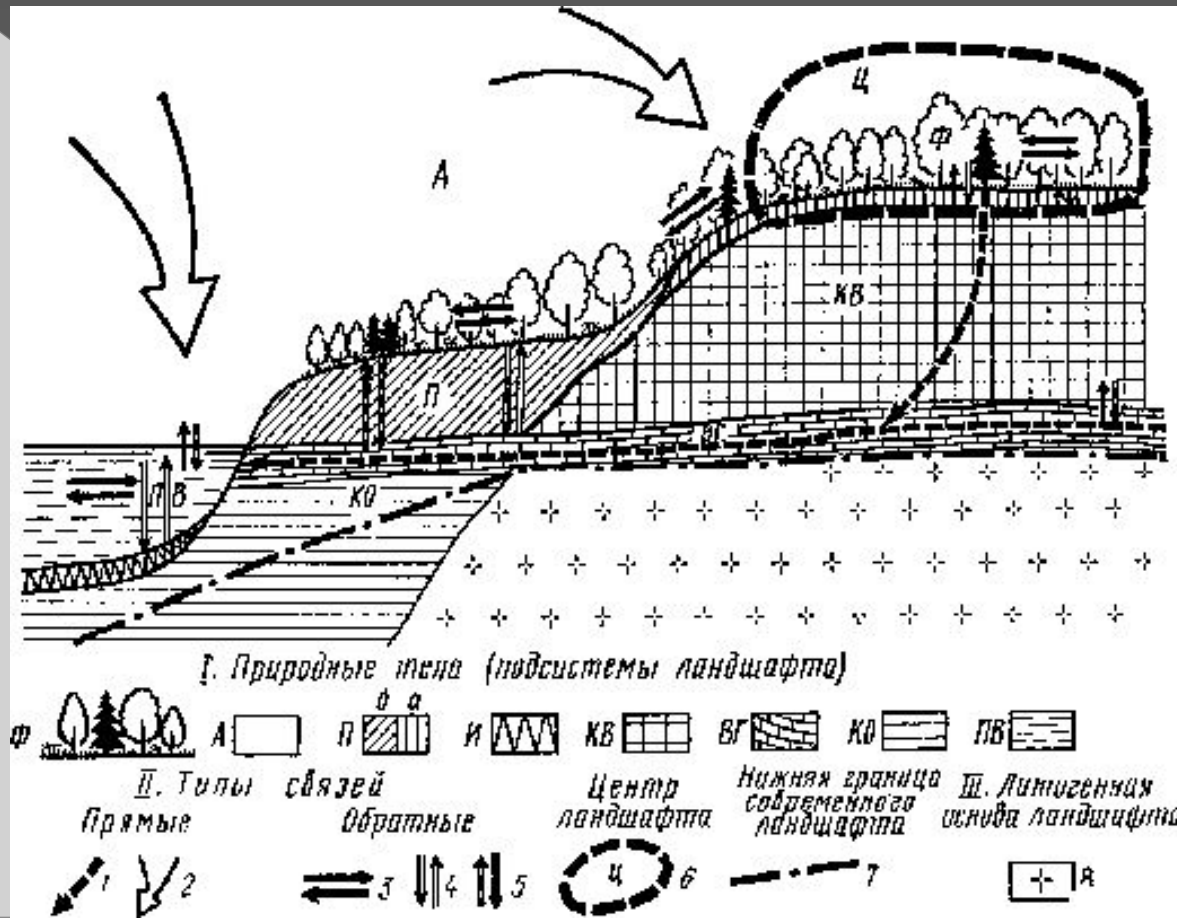
Все эти условия создают определенную разность почвы и свидетельствуют об одинаковом на протяжении элементарного ландшафта развитии взаимодействия между горными породами и организмами.

Радиальная геохимическая структура -
неоднородность элементарного
ландшафта в вертикальном направлении
вследствие миграции химических
элементов; характеризуется
ландшафтно-геохимическими
коэффициентами (R-анализ).

По условиям миграции химических элементов Б.Б. Польшов выделил три основных элементарных ландшафта — элювиальный, супераквальный (надводный) и субаквальный (подводный).

Элювиальный ландшафт -

приурочен к плоским водоразделам с глубоким залеганием грунтовых вод, не оказывающих заметного влияния на бик.

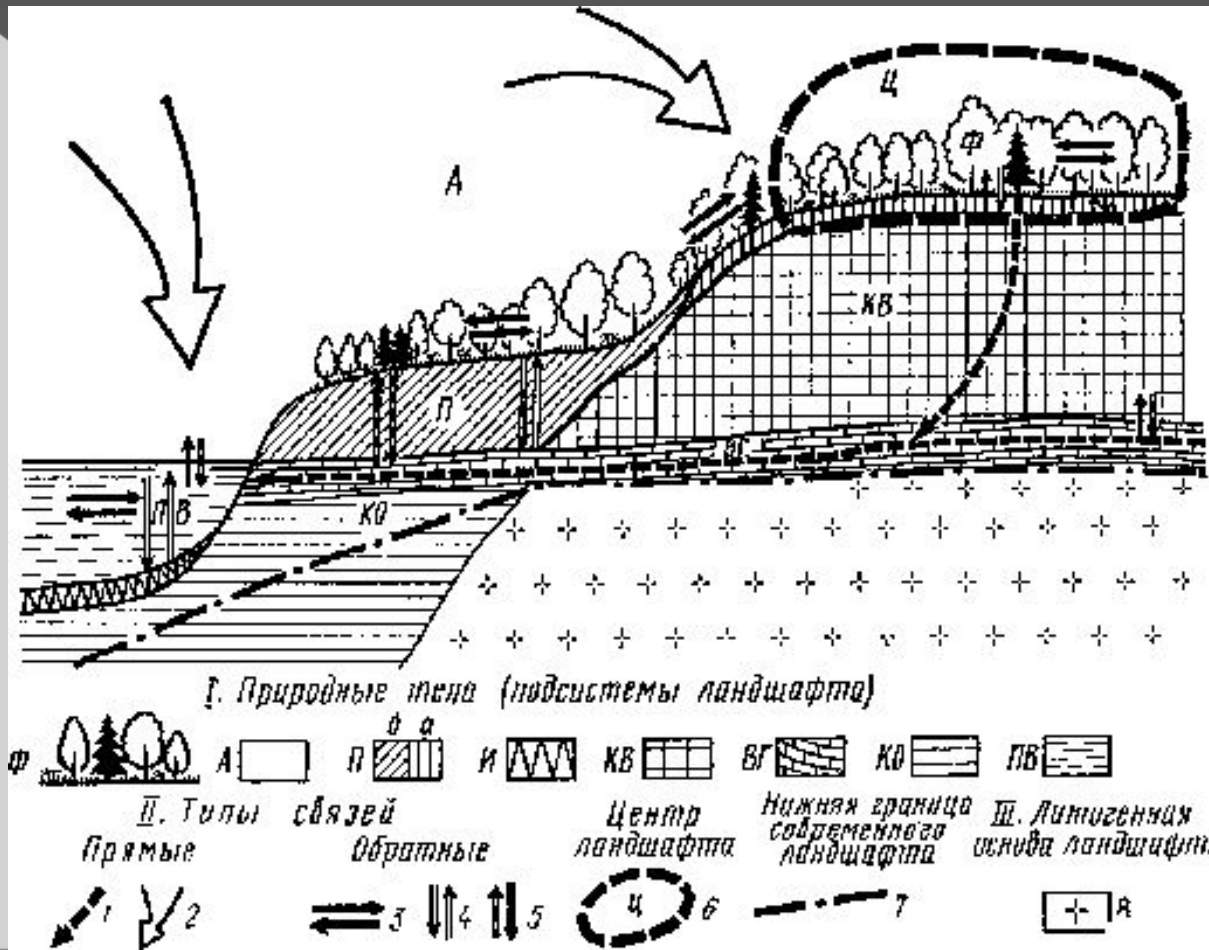


Вещество и энергия в этом случае поступают из атмосферы и через атмосферу. Характерны прямые нисходящие водные связи.

В элювиальных почвах происходит вымывание растворимых веществ и образование иллювиальных горизонтов.

Субаквальный ландшафт –

характерен принос материала с твердым и жидким боковым стоком: речной или озерный ил растёт снизу вверх и может быть не связан с подстилающей породой.



В субаквальных ландшафтах наблюдаются особые жизненные формы растений и животных и местами особые систематические группы.

В водоемы поступают химические элементы с прилегающих водосборов, в первую очередь наиболее подвижные элементы, накопление которых типично для субаквальных ландшафтов.

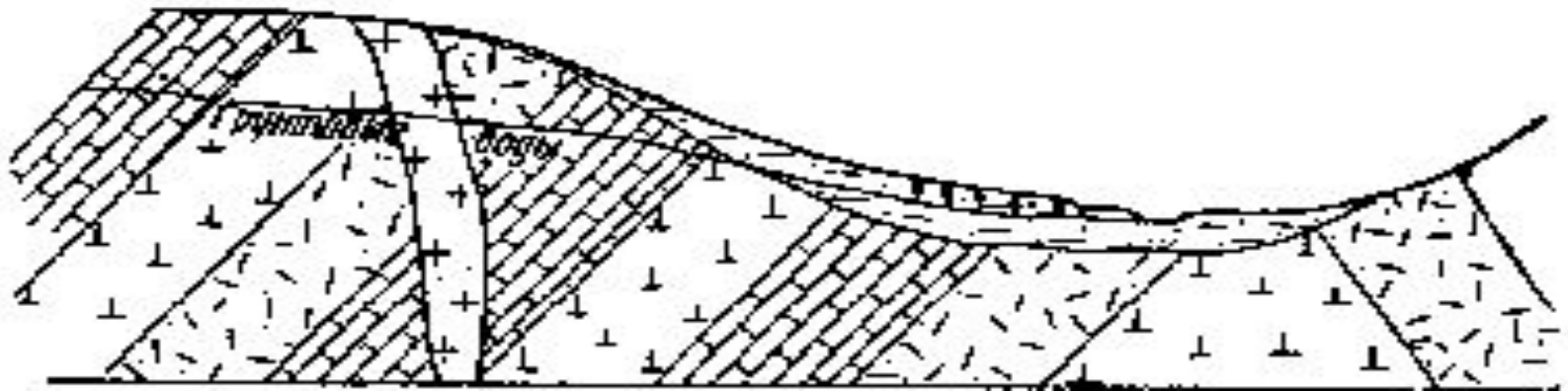
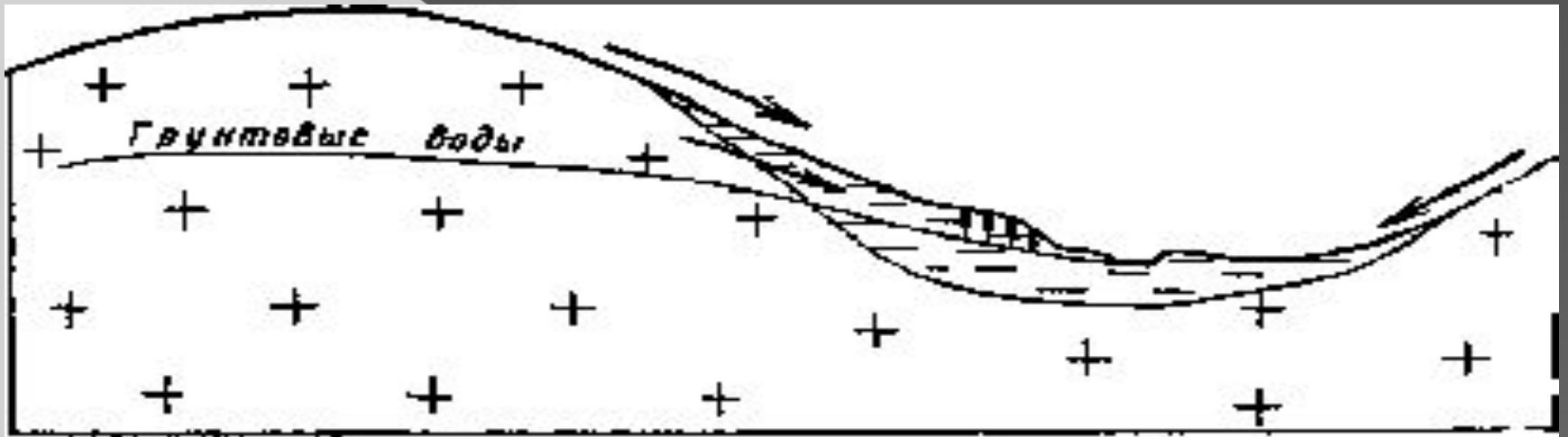
Местами поступает избыточное количество растворимых соединений, с которыми организмам приходится вести борьбу.

Супераквальный ландшафт –

отличается близким залеганием грунтовых вод, которые оказывают существенное влияние на ландшафт, т.к. поставляют различные вещества, вымытые из коры выветривания и почв водоразделов.

В супераквальных ландшафтах возможно значительное накопление химических элементов, обладающих наибольшей миграционной способностью

Каскадные ландшафтно-геохимические системы (катены)



- трансэлювиальные (ландшафты верхних частей склонов),
- элювиально-аккумулятивные (нижних частей склонов и сухих ложбин),
- аккумулятивно-элювиальные (местных замкнутых понижений с глубоким уровнем грунтовых вод).

Супераквальные ландшафты делятся на транссупераквальные и собственно супераквальные (замкнутых понижений со слабым водообменом).

Субаквальные — на трансаквальные (реки, проточные озера) и аквальные (непроточные озера).

Геохимическое сопряжение -

характерное для каждого геохимического ландшафта закономерное сочетание элементарных ландшафтов.

Это присущий геохимическому ландшафту тип обмена веществ, энергии и информации между элементарными ландшафтами.

Радиальная геохимическая структура отражает характер взаимодействия и соотношения между компонентами и блоками ЭЛГС.

Отношения химических элементов в катенах характеризуются латеральной геохимической структурой — инвариантными связями геохимически сопряженных систем типа автономный ландшафт — подчиненный ландшафт (L — анализ).

Когерентность – соответствие компонентов ландшафта друг другу.

В природных ландшафтах основной фактор когерентности – биологический круговорот атомов (бик), который связывает между собой все компоненты ландшафта и существенно видоизменяет их.

Чем интенсивнее бик, тем больше когерентность ландшафта.

Виды миграции химических элементов

Внутренние и внешние факторы миграции:

- Внутренние - свойства химических элементов, определяемые строением атомов — их способность давать летучие, растворимые или инертные формы.
- Внешние - ландшафтно-геохимические условия, определяющие поведение элементов в различных окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и других обстановках.

Виды миграции химических элементов

1. Механическая миграция — подчиняющаяся законам механики, — образование россыпей, ветровая и водная эрозия и т.д. Зависит преимущественно от величины частиц минералов и пород, их плотности, скорости движения вод.

2.Физико-химическая миграция —
сущность определяется законами
физики и химии — диффузией,
растворением, осаждением,
сорбцией, десорбцией и т.д.

3. Биогенная миграция (выделенная В.И. Вернадским) - обязана деятельности организмов. Эта миграция не может анализироваться только на основе общих законов физики и химии. Такие константы элементов, как радиусы ионов, валентность, недостаточны для анализа биогенной миграции. Организмы существуют в особом информационном поле, для них характерны процессы управления, переработки информации, отсутствующие в неживой природе.

4. *Техногенная миграция* - связана с общественными процессами. К ней относится отработка месторождений полезных ископаемых, нефтепроводы, экспорт и импорт и т.д. Она определяется социальными закономерностями, хотя ей присущи и все более простые формы движения.

Типоморфные (ведущие) элементы, принцип подвижных компонентов

- Типоморфные (ведущие) химические элементы, ионы и соединения – элементы, определяющие условия миграции в ландшафте. Число их невелико: Ca, H (вернее, водородный ион), Fe, S, Cl и другие. Это позволяет говорить о кальциевых, кислых и прочих ландшафтах (например, кальциевая и кислая тайга)

Парагенные и запрещенные ассоциации элементов.

- Понятие о парагенезисе элементов ввел в 1909 г В.И. Вернадский, имея в виду их совместную концентрацию, обусловленную единым процессом
- Кроме парагенных различают запрещенные ассоциации элементов (отрицательный парагенезис), т.е. ассоциации, невозможные в данной системе

Экстенсивные и интенсивные параметры физико-химической миграции

- В термодинамике экстенсивными называют параметры, обладающие аддитивными свойствами — зависящими от размеров системы или фазы, от массы элементов (объем, энтропия, масса)
- В геохимии экстенсивные параметры миграции — это количество мигрирующих веществ, расстояние миграции и т.д.

- Интенсивные параметры, напротив, не обладают аддитивными свойствами и не зависят от размера системы или фазы (сила, давление, температура, химический потенциал и т.д.).

Геохимические барьеры

- Этим термином А.И. Перельман в 1961 году предложил именовать участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация

○ В основу классификации геохимических барьеров положены виды миграции. Выделяется два основных их типа — природные и техногенные.

Природные подразделяются на три класса:

1. **Механические барьеры** — участки резкого уменьшения интенсивности механической миграции. К ним приурочены различные продукты механической дифференциации осадков.

2. Физико-химические барьеры — формируются в местах резкого уменьшения интенсивности физико-химической миграции. Они возникают в местах изменения температуры, давления, окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и других условий.

3. Биогеохимические барьеры обязаны уменьшению интенсивности биогенной миграции — угольные залежи, торф, концентрации элементов в телах организмов и т.д.

Геохимические дыры

По Н.И. Еникееву, это понятие противоположно “геохимическому барьеру” и относится к зонам, в которых на коротком расстоянии резко изменяются гидрогеохимические условия, усиливается подвижность элементов вплоть до их исчезновения в зоне “дыры”.

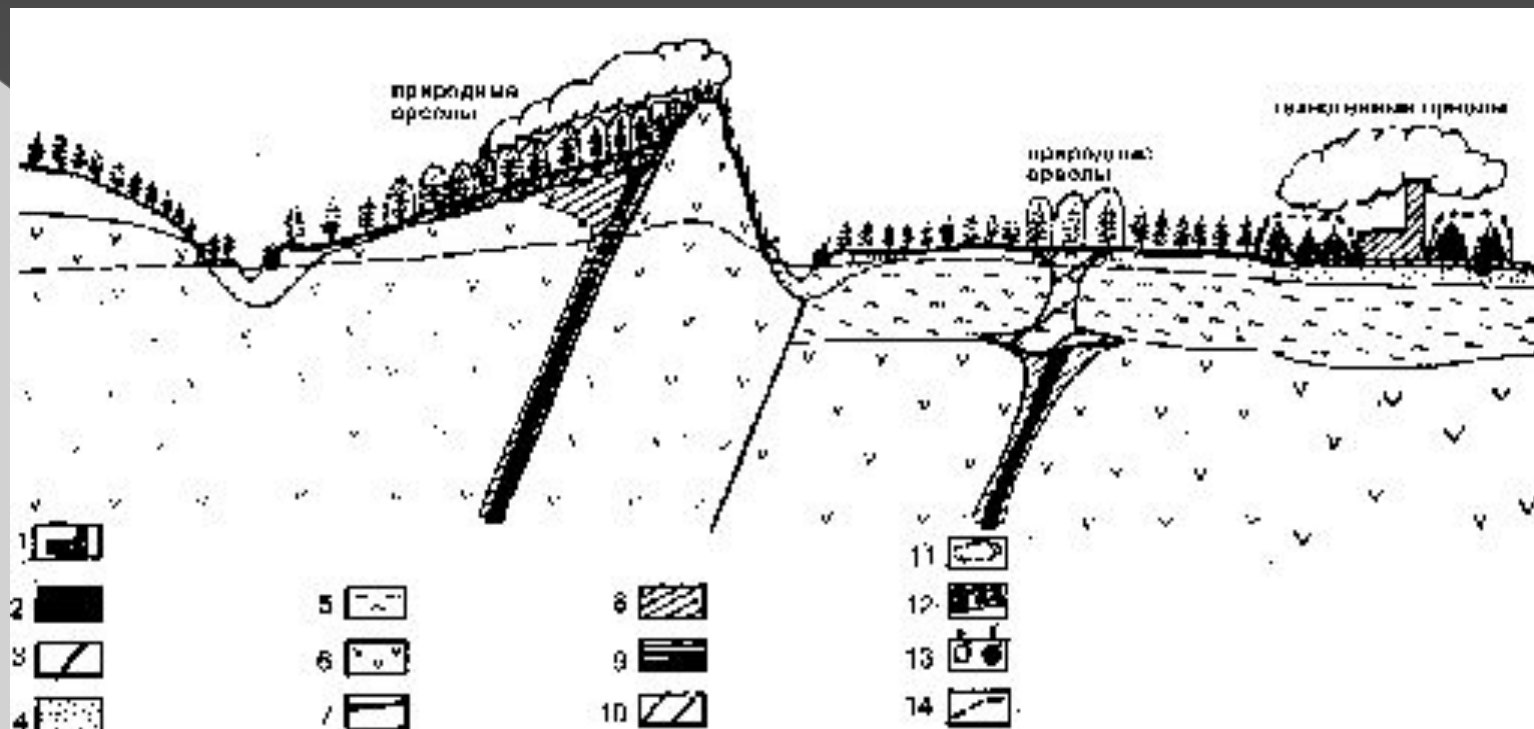


Рис. Природные и техногенные ореолы рассеяния:

1 – локальный источник техногенного загрязнения; 2 – рудное тело; 3 – разлом; 4 – пески, супеси, суглинки; 5 – глины; 6 – рудовмещающие породы; 7 – почвы; 8 – первичный ореол в коренных породах; 9 – зона окисления рудного тела; 10 – вторичный литохимический ореол в рыхлых отложениях и почвах; 11 – атмохимический ореол; 12 – биогеохимический ореол; 13 – водные источники: а) с фоновыми содержаниями индикаторных элементов, б) гидрогеохимический ореол; 14 – уровень грунтовых вод

Строение и состав Земли

На основе данных изучения особенностей распространения сейсмических волн планету разделяют на три главные части:

- ⊙ земная кора или литосфера
- ⊙ мантия
- ⊙ ядро.

К земной коре обычно относят еще атмосферу и гидросферу.

Ядро. Предполагается, что внешняя часть ядра (до глубин 5000 км) – жидкая, внутренняя – твердая, с плотностью 12-13 г/см³.

Ядро состоит из Fe и Ni в соотношении 9:1. В виде примеси в нем могут находиться Si, C, Al, O, на долю которых приходится около 1%.

Такое содержание элементов примерно соответствует составу железных метеоритов. Большая часть примесей находится во внешнем ядре.

Нижняя мантия. Граница этой оболочки с ядром проходит на глубине 2900 км.

В настоящее время полагают, что в ее составе преобладают оксиды: периклаз (MgO), стишовит (SiO_2), корунд (Al_2O_3), вюстит (FeO), шпинели $[(\text{Mg,Fe})\text{Al}_2\text{O}_4]$.

Помимо этого существует представление о глубинных разломах – своеобразных каналах миграции элементов, соединяющих земную кору с нижней мантией.

Переходная зона. Располагается на глубине 400-1000 км и имеет силикатный состав. Ее большая плотность объясняется преобладанием стишовита, шпинели и периклаза.

Верхняя мантия. По составу верхняя мантия (ее нижняя граница проходит в среднем на глубине 400 км) аналогична каменным метеоритам-хондритам:

- около 40% приходится на оливин,
- 30% - пироксены,
- 10-12% - железо-никелевый сплав,
- остальную часть составляют плагиоклазы и троилит (FeS).

Земная кора – верхняя оболочка Земли, ее две основные структуры – континентальная (материковая) и океаническая.

Океаническая кора по вертикали расчленяется на три части – слои: нижний, средний и верхний.

Нижний слой. Его верхняя часть состоит предположительно из габбро, включения которого встречаются в крупных трансформных разломах.

Нижняя часть имеет габбро-серпентинитовый состав. Общая мощность нижнего слоя колеблется от 2 до 5 км.

Средний слой. Его верхняя часть представлена подушечными лавами толеитовых базальтов океанического типа. Под ними располагается нижняя часть слоя с дайковым комплексом того же состава. Общая мощность данного (базальтового) слоя составляет в среднем около 1,5 км.

Верхний слой (осадочный). Основанием слоя являются тонкие металлоносные осадки с наиболее высокой концентрацией оксидов железа.

Средняя часть этого слоя очень часто слагается карбонатными осадками, иногда в разрезах встречаются вулканогенные отложения.

К верхней части слоя относятся бескарбонатные красные глубоководные глины. Ближе к континентам в составе этой части слоя возрастает доля терригенного материала, сносимого с суши. Особенно она велика вблизи дельт больших рек и на материковых склонах.

Значительную часть осадков, расположенных непосредственно под водной толщей океанов, составляют органогенные (карбонатные и кремнистые) осадки.

Осадочные горные породы

Химические элементы, находившиеся в минеральной форме, в процессе выветривания начинают переходить в новые формы нахождения → ранее находившиеся вместе, они концентрируются отдельно в различных осадочных породах, а иногда и в разных частях биосферы.

На континентах основными твердыми природными образованиями, которые служат источниками химических элементов для организмов, являются осадочные породы, магматические породы и почвы.

Важнейшие показатели геохимических условий существования жизни – кларковые содержания химических элементов различных типов горных пород и почв, а также доступность этих элементов для организмов.

Геохимическая классификация элементов земной коры

| Группы элементов | Главные ($X > 1\%$) | Второстепенные ($X=0,1\%$) | Микроэлементы ($X < 0,1\%$) | |
|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|-------------------------------|
| | | | минералогенные | рассеянные |
| I. Оксифильные: литофильные | O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K | Mn, Ti, P, | Li, Be, B, F, Sr, Ba, Y и редкоземельные элементы, Zr, Nb, Ta, Sn, Cs, W, Th, U | Ga, Ge, Rb, Hf, Sc, Tl, Ra |
| сидерофильные | Fe | - | V, Cr, Co, Ni | - |
| II. Сульфофильные (халькофильные) | - | - | S, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Sb, Te, Hg, Pb, Bi | Ga, Ge, Cd, In, Re, Tl |
| III. Благородные | - | - | Pd, Os, Ir, Pt, Au | Ru, Rh |
| IV. Гидрофильные | O | H | Cl, Br, I, S | |
| V. Атмофильные | O | C | He, Ne, Ar, Xe, Rn | |

Формы нахождения элементов в земной коре

Элементы в земной коре образуют системы относительно устойчивых химических равновесий – форм нахождения химических элементов.

В.И. Вернадский объединил основные формы нахождения химических элементов следующим образом:

- 1) горные породы и минералы (в эту же группу попали природные воды и газы);
- 2) живое вещество;
- 3) магматический расплав;
- 4) рассеяние.

В настоящее время многие химические элементы находятся в виде техногенных соединений, не имеющих природных аналогов.

Алексеевко В.А. (1988) было предложено выделять такие соединения в самостоятельную форму.

Существует девять важнейших форм нахождения элементов в земной коре.

1. Самостоятельные минеральные виды —

это важнейшая для литосферы форма существования химических элементов.

Элементы, находясь в этой форме, мигрируют совместно в постоянном соотношении между собой. Миграция отдельных элементов, составляющих минералы, возможна только после их разрушения.

К минеральной форме нахождения элементов относятся и коллоидные системы с твердой дисперсной средой (кристаллозоли и кристаллогели).

2. Изоморфные смеси в минералах –

закономерное замещение
аналогичных элементов друг
другом в кристаллических
решетках.

В этой форме могут находиться
практически все известные
элементы, а для некоторых она
является в литосфере
преимущественной (**Rb, Te, Pr, Nd,
Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Lu, Hf, Re**).

Элементы, образующие
изоморфные примеси, мигрируют
только совместно с минералом-
хозяином. Это сближает
изоморфную и минеральную
формы нахождения элементов.

3. Биогенная форма – нахождение элементов в животных и растительных организмах.

Впервые была рассмотрена В.И. Вернадским при изучении биосферы.

В живых организмах выявлены уже почти все известные элементы.

Большая часть геохимических процессов протекает при участии живых организмов.

4. Водные растворы составляют отдельную оболочку Земли, называемую гидросферой.

Основная часть приходится на долю Мирового океана, меньшая — на поверхностные и подземные воды континентов.

Основная часть элементов в результате диссоциации в растворах представлена анионами и катионами.

Анионы в основном комплексные, а катионы бывают связаны с молекулами воды.

Много элементов переносится в природных водных растворах в виде комплексных соединений, образующихся путем присоединения к ионам нейтральных молекул или ионов противоположного знака.

Эти соединения часто распадаются на геохимических барьерах, и снова на определенный период образуют ионные растворы.

5. Газовые смеси составляют верхнюю оболочку Земли — атмосферу.

Значительное количество газов находится в пустотах и полостях осадочных и магматических пород, почв в сорбированном состоянии, в виде включений в минералах.

Газы принимают участие в гипергенных и гипогенных геохимических процессах.

Постоянные компоненты атмосферного воздуха: N_2 , O_2 , CO_2 , Ar, Ne, Kr, Xe, H_2 , He, CH_4 , H_2O .

На газовых и нефтяных месторождениях преобладают газы CO_2 , CH_4 , Ar, N_2 , He, H_2 , H_2S .

На каменноугольных месторождениях — CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2 , CO_2 , N_2 ;

В водах морей и современных осадков кроме обычных углеводородов обнаружены H_2S , NH_4 , N_2 , CO_2 , благородные газы

Среди газов магматических пород — углеводороды, N_2 , CO_2 , H_2 , Ar;

Из вулканических газов - HCl, SO_2 , H_2S , CO_2 , H_2 , Cl_2 , N_2 , Ar, S_2 , SO_3 , H_2O , CH_4 , CO.

Большинство газов находится в виде молекул, однако в верхних слоях атмосферы встречаются атомы и ионы.

6. Коллоидная и сорбированная формы
распространены в верхних оболочках
Земли. Они определяют многие
закономерности распределения
химических элементов.

Основная особенность коллоидного
состояния веществ — гетерогенность —
коллоидная система должна состоять не
менее чем из двух фаз, при этом одна из
них дисперсная фаза (0,1—1 мкм).

Коллоиды распространены в океанических и континентальных водах, в атмосфере и на суше.

В природе образование коллоидов происходит двумя основными способами:

- дисперсионным (при разрушении в основном кристаллического вещества);
- конденсационным (при соединении молекулярных частиц до коллоидных размеров).

Коллоидные частицы металлов в атмосфере
можно разделить на две группы:

- 1) $Zn > Cu > Mn > Cr > Pb > V > Ni > As$;
- 2) $Cd > Se > Co > Hg > Sb > Sc$.

Концентрация элементов второй группы примерно на порядок ниже, чем в первой (В.В. Добровольский).

7. Техногенные соединения – соединения, не имеющие природных аналогов.

Распространены в самых различных регионах, чаще всего встречаются в почвах, донных отложениях и водах.

Техногенная форма нахождения элементов включает:

- искусственные полимеры,
- пластмассы,
- сплавы металлов,
- пестициды,
- гербициды,
- поверхностно-активные вещества и т.д.
- соединения, встречающиеся в природе, но не образующиеся природным путем в тех конкретных условиях, где они были выявлены.

8. Магматические расплавы — это сложные, изменчивые (в связи с изменением термодинамических условий), насыщенные газами системы.

Оказывают влияние на распределение и перераспределение элементов в земной коре очень.

В магме существуют два основных вида комплексов:

- октаэдрические группы (среди них преобладают $[MgO_6]$ и $[CaO_6]$)
- тетраэдрические (преобладают $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$).

Кроме них существуют:

- свободные подвижные катионы,
- атомы растворенных металлов,
- соединения типа FeS и Fe_3O_4 , являющиеся электронными жидкостями,
- отдельные молекулы (прежде всего газов).

9. Состояние рассеяния (впервые описано В.И. Вернадским в 1909 г).

Особая форма нахождения химических элементов земной коры, связанная с расположением атомов в «пустых» пространствах кристаллических решеток.

Рассеянию благоприятствует атмосфера: газ, попавший в смесь других газов, полностью в ней растворяется.

Пределом рассеяния считается
нахождение 1 атома в 1 см^3
вещества.

Для ряда элементов (йода, ксенона,
радо́на и др.) это состояние
является обычным.

- Вообще в природе часто встречаются не нейтральные атомы, а ионы.
- Число ионов, принимающих участие в геохимических процессах, превышает число элементов и доходит до 150.
- Каждый ион (по В.И. Вернадскому), должен рассматриваться в процессах миграции как «особый химический элемент».