

Предметом геохимии является изучение атомов химических элементов Земли и за её пределами, в первую очередь, на планетах земной группы.

По Виноградову А.П.: «**Геохимия** – наука о химическом составе Земли и зонах распространения, распределения и миграции химических элементов на Земле».

Основные проблемы геохимии:

1. Законы и закономерности распределения химических элементов в отдельных геосферах и биосфере Земли, и в Земле, как космическом теле.
2. Связь распространённости земных элементов с законами их распространения и распределения в космических телах и космосе.
3. Геохимические свойства элементов, связанные со строением атомов (ядер, оболочек), изотопным составом атомов и химических элементов.
4. Законы и закономерности миграции химических элементов в геологических процессах Земли, причины концентрации и рассеяния их в определённых геологических условиях в зависимости от внешних и внутренних факторов миграции.

5. Геохимия отдельных регионов Земли, выяснение количественного и качественного распределения элементов в конкретных участках земной коры (геохимических провинциях).
6. История отдельных химических элементов и их атомов в различных условиях на различных стадиях геологической и космической истории.
7. Зоны и закономерности химической эволюции и химического состава космических тел и космоса в целом.
8. Эффективные геохимические методы поисков полезных ископаемых.
9. Закономерности техногенной и биогенной миграции атомов в геосферах Земли.
10. Эффективные геохимические методы изучения экологического состояния биосферы и её частей.

Распространённость химических элементов в природе

Первичная распространённость атомов химических элементов в природе (космосе) (*в той или иной космохимической системе*) определяется условиями образования и устойчивостью их ядер.

Первичная распространённость атомов химических элементов в реально доступных нашему исследованию космических телах, **нарушается** последующими **вторичными процессами** перераспределения вещества и миграцией элементов.

Химический состав и распределение химических элементов в природе (космосе) *однообразны (или едины) в целом, но существуют их различные вариации* (колебания) в различных конкретных условиях.

Учение о кларках химических элементов

Кларком химического элемента называется количество данного химического элемента в определённой (космохимической) или геохимической системе, выраженное в % от общего числа, объёма или веса (массы) атомов данной системы.

Различаются следующие виды кларков:

- **весовые** (в % массы на 100 частей в граммах на т или граммах на грамм вещества)
- **атомные** (в % от общего числа атомов)
- **объёмные** (в % объёма электростатических полей атомов)

Существуют различные методики определения кларков.

Отношение содержания элемента в данной системе к его кларку в Земной коре Вернадский в 1937г. предложил назвать **кларком концентрации КК**.

Также существует обратная величина, которой пользуются тогда, когда $КК < 1$ – **КР** (**кларк рассеяния**) – это отношение кларка к его содержанию в системе.

$$КК = C/K;$$

$$КР = K/C$$

Геохимическая система элементов А. Е. Ферсмана (порядковый номер, символ и атомный вес)

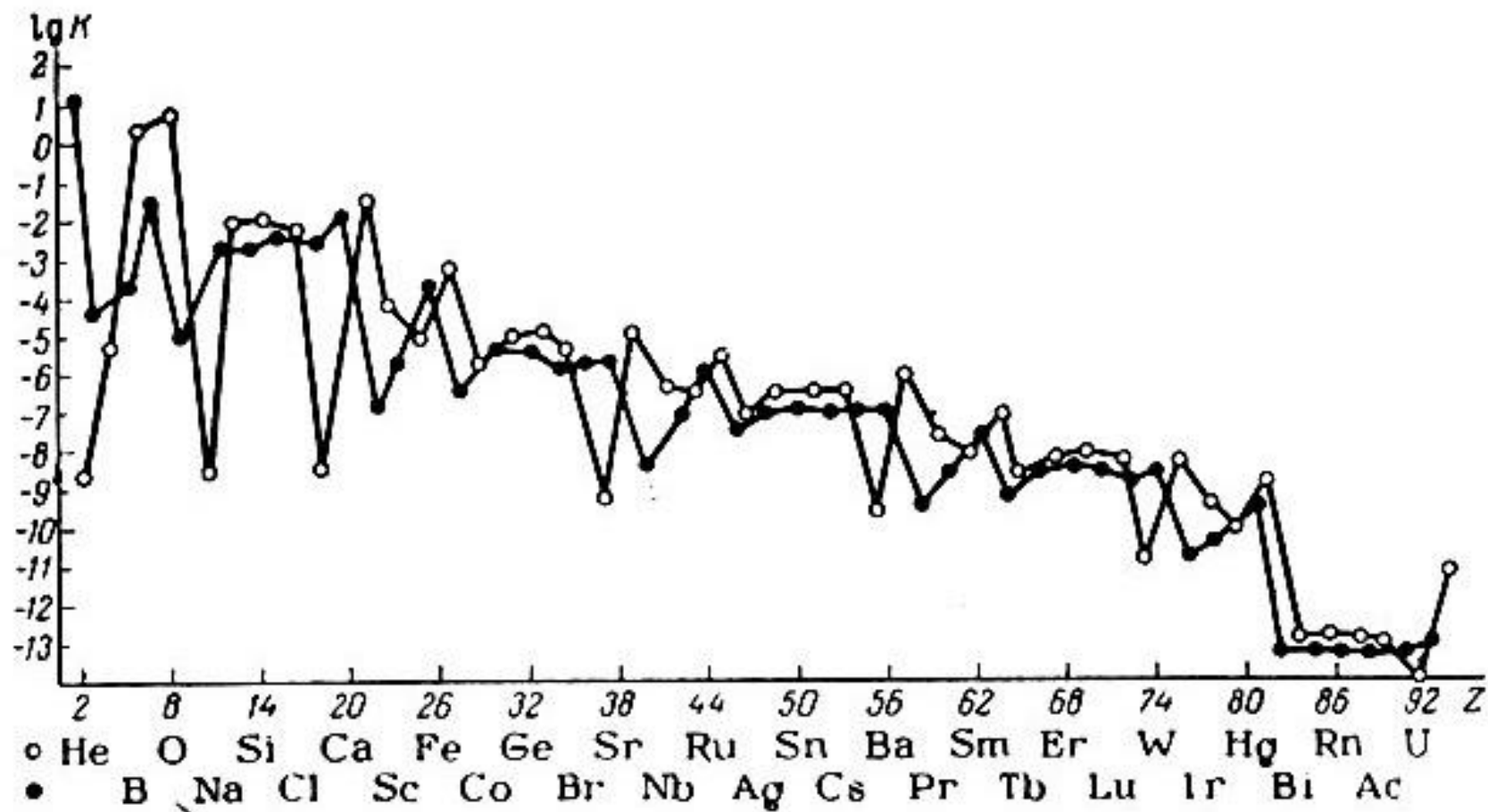
Ряд	Группы																Ряд		
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	—	—	—	—	—	—	¹ H 1,008	² He	³ Li 6,94	⁴ Be 9,02	—	—	—	—	—	—	2a		
2b	—	—	⁵ B 10,88	⁶ C 12,00	⁷ N 14,01	⁸ O 16,00	⁹ F 19,00	¹⁰ Ne 20,18	¹¹ Na 23,00	¹² Mg 24,32	—	—	—	—	—	—	3a		
3b	—	—	¹³ Al 26,97	¹⁴ Si 23,06	¹⁵ P 31,02	¹⁶ S 32,06	¹⁷ Cl 35,46	¹⁸ Ar 39,94	¹⁹ K 39,10	²⁰ Ca 40,07	²¹ Sc 45,10	²² Ti 47,90	²³ V 50,95	²⁴ Cr 52,01	²⁵ Mn 54,93	²⁶ Fe 55,84	²⁷ Co 58,94	²⁸ Ni 58,69	4
5	²⁹ Cu 63,57	³⁰ Zn 65,38	³¹ Ga 69,72	³² Ge 72,66	³³ As 74,96	³⁴ Se 79,2	³⁵ Br 79,92	³⁶ Kr 82,9	³⁷ Rb 85,46	³⁸ Sr 87,63	³⁹ Y 83,93	⁴⁰ Zr 91,82	⁴¹ Nb 93,5	⁴² Mo 96,0	⁴³ Tc ?	⁴⁴ Ru 101,7	⁴⁵ Rh 102,9	⁴⁶ Pd 106,7	6
7	⁴⁷ Ag 107,88	⁴⁸ Cd 112,41	⁴⁹ In 114,8	⁵⁰ Sn 118,7	⁵¹ Sb 121,76	⁵² Te 127,5	⁵³ I 126,93	⁵⁴ Xe 130,2	⁵⁵ Cs 132,81	⁵⁶ Ba 137,36	57—71 TR	⁷² Hf 178,6	⁷³ Ta 181,5	⁷⁴ W 184,0	⁷⁵ Re 186,3	⁷⁶ Os 190,9	⁷⁷ Ir 193,1	⁷⁸ Pt 195,23	8
9	⁷⁹ Au 197,2	⁸⁰ Hg 200,61	⁸¹ Tl 204,39	⁸² Pb 207,81	⁸³ Bi 209,0	⁸⁴ Po (210)	⁸⁵ At ?	⁸⁶ Rn (222)	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra 225,97	⁸⁹ Ac (227)	⁹⁰ Th 232,12	⁹¹ Pa (231)	⁹² U 238,14	—	—	—	—	10

Группа TR ⁵⁷ La 138,90 ⁵⁸ Ce 140,13 ⁵⁹ Pr 140,92 ⁶⁰ Nd 144,27 ⁶¹ Pm — ⁶² Sm 150,43 ⁶³ Eu 152,8 ⁶⁴ Gd 157,3 ⁶⁵ Tb 159,2 ⁶⁶ Dy 162,16 ⁶⁷ Ho 163,5 ⁶⁸ Er 167,67 ⁶⁹ Tm 169,4 ⁷⁰ Yb 173,5 ⁷¹ Lu 175,0

Распределение элементов по декадам В. И. Вернадского

Декады	Кларки, вес. %	Суммарная масса элементов, т	Элементы
I	10	10^{18}	O, Si
II	1—10	10^{17} — 10^{18}	Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H
III	10^{-1} —1	10^{16} — 10^{17}	Ti, C, Cl, P, S, Mn
IV	10^{-2} — 10^{-1}	10^{15} — 10^{16}	F, Ba, N, Sr, Cr, Zr, Ni, Zn, B, Cu
V	10^{-3} — 10^{-2}	10^{14} — 10^{15}	Rb, Li, Y, Be, Ce, Co, Th, Nd, Pb, Ga, Mo, Br
VI	10^{-4} — 10^{-3}	10^{13} — 10^{14}	U, Yb, Dy, Gd, Sm, Er, La, Sn, Sc, W, Cs, Cd, As, Pr, Hf, Ac, Lu, Hg, Tm, Ho, Tb, I, Ge
VII	10^{-5} — 10^{-4}	10^{12} — 10^{13}	Se, Sb, Nb, Ta, Eu, In, Bi, Tl, Ag
VIII	10^{-6} — 10^{-5}	10^{11} — 10^{12}	Pd, Pt, Ru, Os, Po, Au, Rh, Ir, Te, He
IX	10^{-7} — 10^{-6}	10^{10} — 10^{11}	Ne, Re, Tc
X	10^{-8} — 10^{-7}	10^9 — 10^{10}	Kr
XI	10^{-9} — 10^{-8}	10^8 — 10^9	Xe
XII	10^{-10} — 10^{-9}	10^7 — 10^8	Ra
XIII	10^{-11} — 10^{-10}	10^6 — 10^7	Pa

Кривые кларков, характеризующие связь между содержанием химических элементов в живых организмах и порядковым номером элемента в периодической системе Д. И. Менделеева



Космическая система кларков А.Е. Ферсмана

Законы кларков	Космическая система	Состояние атома, температур	Типы кривых	Колебания величины кларков
Первый закон (1) астрохимический	(по Пейн) звездные атмосферы весьма высоких температур	Ионы и сильно ионизированные атомы (5000-25000°C)	Кривая как функция порядкового числа (преимущественно зависимость от ядра). Влияние закона четности, закона	От 10^0 до 10^{-6} (исключительно радиоактивные элементы)
Второй закон (2) гелиохимический	(по Ресселу) Солнечная атмосфера, низкие звездные температуры, метеориты, пятна	Атомы, молекулы слабо ионизированные, многофазные системы (1800-4000°C)	Две приблизительно параллельные ломанные линии, как отклонения от прямой (зависимость от ядра). Влияние закона 6	Отклонения от кривой (1) до $10^{\pm 2}$

Третий закон (3) геохимический	(по Ноддак) земная кора до глубины около 20 км	Молекулы – соединения атомов или ионов (1800-0°C)	Небольшие отклонения (вниз) от предыдущей линии (зависимость преимущественно от наружных электронов)	Отклонения от кривой (2) от 10^{-1} до 10^{-2}
Четвертый закон (4), кристаллохимический	Отдельные участки земной коры (месторождения)	Кристаллы химические соединения, молекулы их атомов или ионов (1200-0°C)	Сложная картина рассеяния и концентрации элементов (зависимость исключительно от наружных электронов)	Отклонения от кривой (3) от 10^2 до 10^{-12}

Обобщение данных по химическому составу различных горных пород, слагающих земную кору, с учётом их распространения до глубин 16 км впервые было сделано американским учёным Ф. У. Кларком (1889). Полученные им цифры процентного содержания химических элементов в составе земной коры, впоследствии несколько уточненные А. Е. Ферсманом, по предложению последнего были названы **числами Кларка** или **кларками**. Средние содержания элементов в земной коре, в современном понимании её как верхнего слоя планеты выше границы Мохоровичича, вычислены А. П. Виноградовым (1962), американским учёным С. Р. Тейлором (1964), немецким — К. Г. Ведеполем (1967).

Преобладают элементы малых порядковых номеров: 15 наиболее распространённых элементов, кларки которых выше 100 г/м, обладают порядковыми номерами до 26 (Fe). Элементы с чётными порядковыми номерами составляют 87% массы земной коры, а с нечётными — только 13%. Средний химический состав Земли в целом рассчитывался на основании данных о содержании элементов в метеоритах.

Атомный номер	Элемент	По А. П. Виноградову (1962)	По К. Г. Ведеполу (1967)	Атомный номер	Элемент	По А. П. Виноградову (1962)	По К. Г. Ведеполу (1967)	Атомный номер	Элемент	По А. П. Виноградову (1962)	По К. Г. Ведеполу (1967)
1	H		700	32	Ge	1,4	1,3	63	Eu	1,3	1,4
2	He		(0,003)	33	As	1,7	1,7				
3	Li	32	30	34	Se	0,05	0,09				
4	Be	3,8	2	35	Br	2,1	2,9	66	Dy	5	6,1
5	B	12	9	36	Kr			67	Ho	1,7	1,8
6	C	200	320	37	Rb	150	120	68	Er	3,3	3,4
7	N	19	20	38	Sr	340	290	69	Tu	0,27	
8	O	470000	472500	39	Y	29	34	70	Yb	3,3	3,4
9	F	660	720	40	Zr	170	160	71	Lu	0,8	1,1
10	Ne			41	Nb	20	20	72	Hf	1	3
11	Na	25000	24500	42	Mo	1,1	1	73	Ta	2,5	3,4
12	Mg	18700	13900	43	Tc			74	W	1,3	1,3
13	Al	80500	78300	44	Ru		(0,001)	75	Re	0,0007	(0,001)
14	Si	295000	305400	45	Rh		(0,001)	76	Os		(0,001)
15	P	930	810	46	Pd	0,013	0,01	77	Ir		(0,001)
16	S	370	310	47	Ag	0,07	0,06	78	Pt		(0,005)
17	Cl	170	320	48	Cd	0,13		79	Au	0,0043	0,004
18	Ar		(0,04)	49	In	0,25	0,07	80	Hg	0,083	0,08
19	K	25000	28200	50	Sn	2,5	3	81	Tl	1	1,3
20	Ca	33000	28700	51	Sb	0,5		82	Pb	16	15
21	Sc	10	14	52	Te	0,001	(0,002)	83	Bi	0,009	0,2
22	Ti	4500	4700	53	I	0,4		84	Po		
23	V	90	95	54	Xe			85	At		
24	Cr	83	70	55	Cs	3,7	2,7	86	Rn		
25	Mn	1000	690	56	Ba	650	590	87	Fr		
26	Fe	46500	35400	57	La	49	44	88	Ra		
27	Co	18	12	58	Ce	70	75	89	Ac		
28	Ni	58	44	59	Pr	9	7,6	90	Th	13	11
29	Cu	47	30	60	Nd	37	30	91	Pa		
30	Zn	83	60	61	Pm			92	U	2,5	3,5
31	Ga	19	17	62	Sm	8	8,6				

Кларки земной коры

По Виноградову почти половина твердой земной коры состоит из – О (кларк – 47) на втором месте стоит Si (кларк – 29,5), на третьем – Al (8,05). В сумме они составляют 84,55 %. Если к этому числу добавить Fe (4,65), Ca (2,96), Na (2,50), K (2,50), Mg (1,87), Ti (0,45), то получим 99,48%, т. е. практически почти вся земная кора. Остальные 80 элементов занимают менее 1 %. Кларки большинства элементов не превышают 0,01- 0,0001%. Такие элементы называются редкими. Если они обладают слабой способностью к концентрации, то именуются редкими рассеянными (Br, In, Ra, I, Hf, Sc и др.). Например, у U и Br кларки почти одинаковы ($2,5 \cdot 10^{-1}$ и $2,1 \cdot 10^{-1}$ %), но U просто редкий элемент, так как известны его месторождения, а Br - редкий рассеянный, так как он почти не концентрируется в земной коре и известен лишь один собственный минерал этого элемента. В геохимии употребляется также термин «микроэлементы», под которыми понимаются элементы, содержащиеся в данной системе в малых количествах (порядка 0,01 % и менее). Так, Al – микроэлемент в организмах и макроэлемент в силикатных породах.

Химический состав гидросферы

Гидросфера Земли на 97,5 % представлена солеными водами Мирового океана, минерализованными подземными водами и водами соленых озер. На долю пресных вод приходится всего лишь 2,5 %, что составляет В ледниках, подземных льдах, постоянном снежном покрове содержится около 24,4 млн км³ воды.

Молекула воды в целом нейтральна, но асимметрия связей двух атомов водорода с атомом кислорода делает каждую из них диполем. Дипольность молекул воды приводит к тому, что в жидкой и твердой фазах они взаимодействуют, более или менее упорядоченно размещаясь в пространстве и образуя между собой относительно слабые связи, называемые водородными. Способность взаимодействовать с водородными связями воды делит все вещества на **гидрофильные** - растворимые, и **гидрофобные** - нерастворимые.

Обычно воду, содержащую менее 1 грамма солей на литр, называют пресной, единицы граммов на литр - солоноватой, десятки - соленой. Воды Мирового океана содержат около 35 г/л солей, представленных ионами натрия, калия, кальция, магния, хлорида, сульфата и, в малых или исчезающе малых концентрациях, - практически все химические элементы.

Химический состав атмосферы

Химический состав атмосферных осадков (дождь, снег, туман)

Основные ионы - HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ поступают в осадки за счет растворения газов воздуха, приноса ветром солей с моря, растворения солей и пыли континентального происхождения, вулканических выбросов и других источников. Общее количество растворенных веществ, как правило, не превышает 100 мг/л, часто оно меньше 50 мг/л. Большая часть Cl , Li , Na , Rb , Cs , B в речных водах имеет морское происхождение. Это «циклические соли», которые на сушу попадают с атмосферными осадками и затем со стоком снова поступают в океан.

По Г.А. Максимовичу, минерализация осадков европейской России колеблется от 25 до 206 мг/л, причем морские соли составляют 3-7 мг/л, а континентальные 23-200 мг/л. Только в прибрежной зоне количество морских солей возрастает до 200 мг/л. Особенно высоко содержание «континентальных солей» в степях и пустынях, где почвы легко развеваются.

Вода в туманах обычно более минерализована, чем дождевые осадки. Кроме главных ионов в дождевой воде растворены серная, азотная кислоты, перекись водорода, органические вещества, микроэлементы, пестициды, углеводороды и др., содержание которых возрастает в промышленных районах и крупных городах.

Атмосферный аэрозоль

Атмосферные аэрозоли - взвешенные твердые коллоидные и жидкие частицы в газообразной среде размером от нескольких микрометров до их сотых и тысячных долей. Над континентами преобладают крупные частицы, над океанами - более мелкие, и в последнем случае их концентрация на порядок ниже. Максимальны концентрации аэрозолей в приземном слое атмосферы и над промышленными регионами. Геохимической сущностью аэрозолей является их способность конденсировать на своей поверхности рассеянные химические элементы.

Литофильные элементы (титан, алюминий, цирконий и др.) не накапливаются в аэрозолях. Железо, марганец, медь, цинк, хром больше связаны с крупно-мелкодисперсным аэрозолем; мышьяк, сурьма, свинец, кадмий, никель концентрируются в субмикронной фракции. Последняя представляет собой уже не взвешенную, а паро- газовую форму нахождения элементов, что влияет на их растворимость, скорость вымывания из атмосферы и дальность воздушной миграции.

Общие особенности миграции химических элементов в ландшафтах

Миграция элемента определяется как его химическими свойствами, так и величиной кларка. К **внутренним факторам миграции** А.Е. Ферсман отнес свойства химических элементов, определяемые строением атомов - их способность давать летучие, растворимые или инертные формы. К **внешним факторам** относятся ландшафтно-геохимические условия, определяющие поведение элементов в различных окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и других обстановках.

Концентрация и рассеяние химических элементов

Кларки концентрации (КК) - это отношение содержания элемента в изучаемой системе к его кларку в литосфере. Наибольшие величины КК характерны для Hg и Sb, содержание которых в почвах на участках месторождений может быть выше их кларка в сотни тысяч раз. Ниже КК Ai, Sn (10 000-100 000). У таких элементов, как Ge, K, Mg, КК не превышает 10-100. Таким образом, зная кларк элемента и максимальное значение КК, можно установить те пределы, в которых данный элемент будет встречаться в ландшафте. Если КК меньше 1, то для получения большей контрастности вычисляют обратные величины - кларки рассеяния (КР) - отношение кларка элемента в литосфере к его содержанию в данном объекте.

Разнообразие миграции

Показателями разнообразия миграции может служить число минералов (для водной миграции), число генетических типов месторождений и т.д. Разнообразие миграции зависит от кларка: из двух химически сходных элементов миграция менее разнообразна у того, у которого кларк ниже. О разнообразии миграции можно отчасти судить по числу минералов у элементов с близкими кларками. Так, например, кларки Mo и Tl в литосфере почти одинаковы ($1,1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-4}$), а число минералов различно — 15,5 и 0. Это указывает на более разнообразную миграцию Mo, менее разнообразную Tl. У Cr и Zn кларки литосферы одинаковы ($8,3 \cdot 10^{-3}$), но у Zn известен 61 минерал, а у Cr — лишь 17.

Выделяются 4 основных вида миграции в зависимости от формы движения материи (А.И. Перельман). Понятие об этих формах разработал Ф. Энгельс, выделивший механическую, физическую, химическую, биологическую и социальную формы движения материи.

Наиболее простой является миграция, подчиняющаяся законам механики, - образование россыпей, ветровая и водная эрозия и т.д. **Механическая миграция** зависит преимущественно от величины частиц минералов и пород, их плотности, скорости движения вод, ветра.

Процессы, сущность которых определяется законами физики и химии - диффузией, растворением, осаждением, сорбцией, десорбцией и т.д. - **физико-химическая миграция**.

Биогенная миграция, выделенная В.И. Вернадским, 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.

Самой сложной является **техногенная миграция**, связанная 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.

Значение видов миграции для разных элементов неодинаково. Для К и Р большую роль играет биогенная миграция, для Na и Cl - физико-химическая, для Ti, Al, Pt, Sn - механическая.

В разных ландшафтах соотношение видов миграции не одинаково. Если в пустынях возрастает роль механической миграции, то во влажных тропиках - физико-химической и биогенной.

Виды миграции не существуют изолированно. Они тесно связаны и взаимообусловлены.

В зависимости от вида миграции выделяют три основных ряда элементарных и геохимических ландшафтов:

□ **Абиогенные ландшафты**, для которых характерна только механическая и физико-химическая миграция.

□ **Биогенные ландшафты** с ведущим значением биогенной миграции и подчиненной ролью физико-химических и механических процессов.

□ **Техногенные** (антропогенные), культурные ландшафты, своеобразие которых определяется техногенной (социальной) миграцией, социальными процессами, хотя в них развиваются и все остальные виды миграции.

Химические элементы, ионы и соединения, определяющие условия миграции в ландшафте, именуются **типоморфными (ведущими)**. Число их невелико: Са, Н (вернее, водородный ион), Fe, S, Cl и другие. Это позволяет говорить о кальциевых, кислых и прочих ландшафтах (например, кальциевая и кислая тайга).

Химические элементы с низкими кларками не могут быть типоморфными из-за малых концентраций в системах - они вынуждены мигрировать в той обстановке, которую создают типоморфные элементы.

Ведущее значение элемента зависит не только от его кларка и концентрации в данной системе. Важно, чтобы элемент мигрировал и накапливался. Распространенные, но слабо мигрирующие элементы не являются ведущими. Один и тот же элемент в разных системах может быть и ведущим, и второстепенным.

Принцип подвижных компонентов: геохимическая особенность ландшафта определяется элементами с высокими кларками, наиболее активно мигрирующими и накапливающимися в данном ландшафте (А.И. Перельман).

Понятие о *парагенезисе* элементов ввел в 1909 г. В.И. Вернадский, имея в виду их совместную концентрацию, обусловленную единым процессом. Ассоциация может быть как одновременной, так и неодновременной, связанной, например, с последовательным осаждением элементов из вод.

Ассоциация главных элементов, как правило, объясняется законами кристаллохимии (например, Ca, S и O в кальците, Na и Cl в галите).

Более сложны и разнообразны парагенезисы элементов-примесей. Так, для гидроксидов Mn часто характерна примесь Ba и Co, для урановых минералов - Ra, для гипса - Sr. Причины образования подобных ассоциаций различны: сорбция, близость ионных радиусов, радиоактивный распад и др.

Хорошо изучены также парагенные ассоциации элементов в континентальных отложениях, корах выветривания и почвах. Например, для солончаков характерен парагенезис Na, Cl, S, Ca, Mg, Sr, а из редких элементов местами также Mo, Zn, U, V, Li, B, Se, Br, J и др.

Кроме парагенных различают *запрещенные ассоциации* элементов (отрицательный парагенезис), т.е. ассоциации, невозможные в данной системе.

Физико-химическая миграция элементов

Успешность миграции химических элементов определяется огромным числом факторов и их сочетаний, описать которые в полном объеме не представляется возможным. А.Е. Ферсман все их разнообразие с известной условностью делил на две группы:

- **внутренние**, обусловленные свойствами самих атомов химических элементов и их соединений, например, ионный потенциал или поляризационные свойства ионов;
- **внешние**, связанные с термодинамическими и физико-химическими условиями миграции: температурой, давлением, кислотно-щелочными свойствами среды, ее окислительно-восстановительным потенциалом и др.

Классификация В.М. Гольдшмидта основана на физико-химических закономерностях распределения химических элементов в минеральных ассоциациях метеоритов, представленных металлической фазой, сульфидом железа, силикатами и оксидами.

Биогенная миграция

Совокупность живых организмов, выраженную в единицах массы и энергии, В.И. Вернадский назвал *живым веществом*.

По В.И. Вернадскому, живое вещество, захватывая энергию Солнца, создает химические соединения, при распаде которых эта энергия освобождается в форме производящей химическую работу. Преобразуя энергию солнечных лучей в потенциальную, а затем и кинетическую энергию геохимических процессов, организмы изменили химический состав земной коры. Эта их работа в наибольшей степени сосредоточена в ландшафтах суши и поверхностных слоях моря.

Биогенная миграция химических элементов в ландшафте определяется двумя противоположными и взаимосвязанными процессами:

- 1) образованием живого вещества из элементов окружающей среды;
- 2) разложением органических веществ.

В совокупности эти процессы образуют единый **биологический круговорот атомов**.

Важным геохимическим параметром является и **ежегодная продукция живого вещества П**, которая для Земли в целом составляет $2,3 \cdot 10^{11}$ т , причем на материках продуцируется $1,7 \cdot 10^{11}$ т , в океане - $6 \cdot 10^{10}$ т .

По соотношению биомассы и ежегодной продукции выделяются группы и типы ландшафтов.

По этому показателю четко выделяется пять групп ландшафтов:

Группа А - лесная: А1 - гумидные тропики и субтропики; А2 - суббореальные гумидные ландшафты широколиственных и хвойно- широколиственных лесов; А3 - хвойные леса и др.

Группа В - саванны, степи, луга, травяные болота: В1 - саванны; В2 - субтропические степи; В3 - В12 - субтропические полупустыни, бореальные степи, луга тундры, тайги, зоны широколиственных лесов, степей, полупустынь и пустынь; В4 - травяные болота.

Группа С - тундровая: С1 - тундры; С2 - лесотундры; С3 - верховые болота.

Группа D - пустыни.

Группа Е - примитивные пустыни.

Химический элементный состав организмов

Резкий дефицит или избыток элементов приводит к заболеваниям животных, растений, а иногда и человека. Такие болезни А.П. Виноградов назвал *биогеохимическими эндемиями*, а районы их распространения - *биогеохимическими провинциями*.

Химический состав растений зависит от их систематического положения и геохимических особенностей ландшафта.

Биогеохимические циклы

История любого химического элемента в ландшафте складывается из круговоротов, различных по масштабу и продолжительности. Так, в пределах почвенного горизонта микроорганизмы поглощают из раствора минеральные соединения, которые возвращаются в раствор в процессе обмена веществ микроорганизмов или после их смерти. Более крупные круговороты осуществляются во всей почве, в биоценозе, охватывая почву и ярусы растительности, наконец во всем ландшафте, когда в круговорот вовлекаются также кора выветривания и грунтовые воды. В результате каждого цикла часть вещества надолго изымается из круговорота, закрепляясь в почве в форме труднорастворимых соединений или поступая в реки.

Поэтому для миграции химических элементов в ландшафте характерна не только цикличность (бик), но и направленность. В результате круговороты являются одной из форм поступательного развития, они - конкретное выражение развития по спирали. Это также одна из форм обратной связи. Приведенное положение составляет один из основных законов геохимии ландшафта: **«закон биологического круговорота химических элементов»**. Он был установлен благодаря трудам В.И. Вернадского, Б.Б. Полынова и В.Р. Вильямса.

В новой формулировке данный закон сводится к следующему: в ландшафте химические элементы, поглощаясь живыми организмами, входят в состав органических соединений, их тела «организуются». Энтропия системы уменьшается, химические элементы заряжаются энергией и становятся геохимическими аккумуляторами. При разложении органических веществ (в телах самих организмов и после их смерти) энергия выделяется, «геохимические аккумуляторы разряжаются».

Геохимические барьеры

Под геохимическими барьерами обычно понимаются участки пространства, на которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация (А.И. Перельман).

Барьеры - это граница, переходная область, где одна устойчивая обстановка на сравнительно коротком расстоянии сменяется другой.

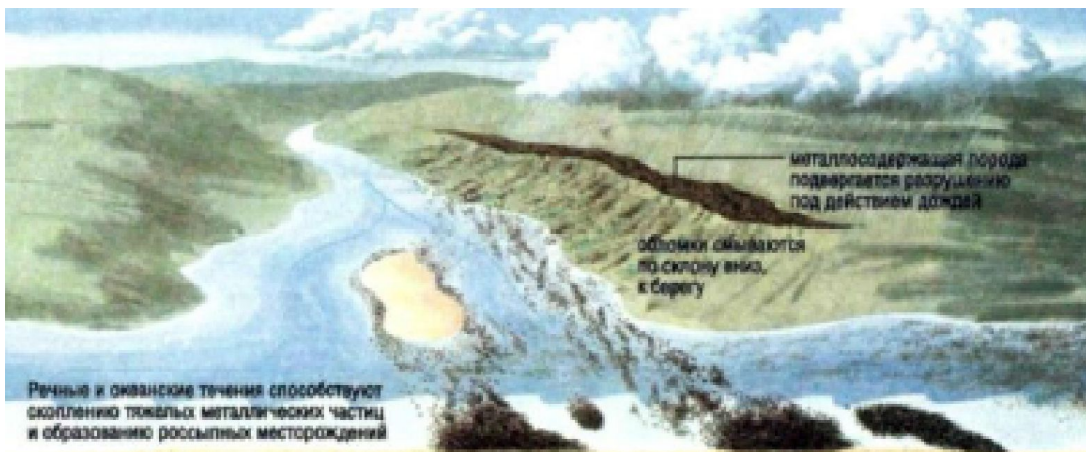
Применительно к поверхности Земли нередко говорят о ландшафтно-геохимических барьерах. Геохимические барьеры по своему смыслу возникают и «работают» только тогда, когда через них осуществляется перенос химических элементов, который в зоне барьера оказывается резко затрудненным.

А.И. Перельман различал два типа геохимических барьеров: *природные* и *техногенные*.

Среди геохимических барьеров по масштабам проявления А.И. Перельман различает *макро-, мезо- и микробарьеры*.

По способу образования среди тех и других он выделял по три класса барьеров: *механические, физико-химические и биогеохимические*. Наиболее простыми среди них являются механические, наиболее сложными - биогеохимические.

Механические барьеры – участки резкого уменьшения интенсивности механической миграции



Различают несколько разновидностей механических барьеров.

- *Аэродинамический седиментационный барьер* -возникает в воздушных градиентных потоках под действием гравитационного поля Земли.
- *Фильтрационный механический барьер* возникает на пути миграционного потока на контакте сред с различной фильтрационной проницаемостью как результат ухудшения фильтрации дисперсных частиц.
- *Адгезионный механический барьер* связан с нанесением частиц аэрозоля на твердые тела депонищей их среды.

Глеевые геохимические барьеры возникают на участках резкой смены кислородной обстановки глеевой или слабоглеевой обстановки — резкоглеевой. Они известны в почвах, коре выветривания, континентальных и морских отложениях. Глеевые барьеры имеют значение для образования месторождений некоторых полезных ископаемых (U, Se, Си и др.), а также для формирования техногенных геохимических аномалий в почвах, донных отложениях водотоков, дренирующих промышленные территории, болот и других компонентов ландшафта со свойственной им глеевой обстановкой.

Физико-химические барьеры – участки резкого уменьшения физико-химической миграции. Различают окислительные, восстановительные, щелочные, кислотные и др. барьеры.



Биогеохимические барьеры связаны с уменьшением биогенной миграции (угольные залежи, торф).



Геохимические типы барьеров

	Тип барьера	Характеристика, примеры
1	Температурный	При охлаждении из раствора выпадают минералы (черные и белые курильщики)
2	Декомпрессионный	Снижение давления – выпадение Р в зонах апвеллинга
3	Кислотно-щелочной	Выпадение минералов при взаимодействии растворов с разной рН (гидротермальные, гипергенные).
4	Окислительно-восстановительный а – кислородный б – восстановительный сероводородный в - восстановительный глеевый	Резкое изменение Eh приводит к осаждению соединений (Fe из подземных вод) Осаждение гидроокислов Fe и Mn Осаждение большинства металлов в форме сульфидов Осаждение ряда анионогенных металлов, таких как уран, ванадий молибден
5	Сульфатный и карбонатный	На фронте взаимодействия сульфатных и карбонатных вод с водами других типов, обогащенных Ca, Sr, Ba. Сопровождается огипсованием, целестинизацией

	Тип барьера	Характеристика, примеры
6	Адсорбционный	Осаждение микроэлементов из вод на органическое вещество, глины и др.
7	Испарительный	Возникает на участках интенсивного испарения вод. Сопровождается засолением, огипсованием и т.д.
8	Механический	Возникает в результате изменения скорости течения вод или движения воздуха. Разнообразные россыпи
9	Биологический	Избирательное поглощение и накопление химических элементов. Например, золото в растениях или на бактериях.

Температурный



Декомпрессионный

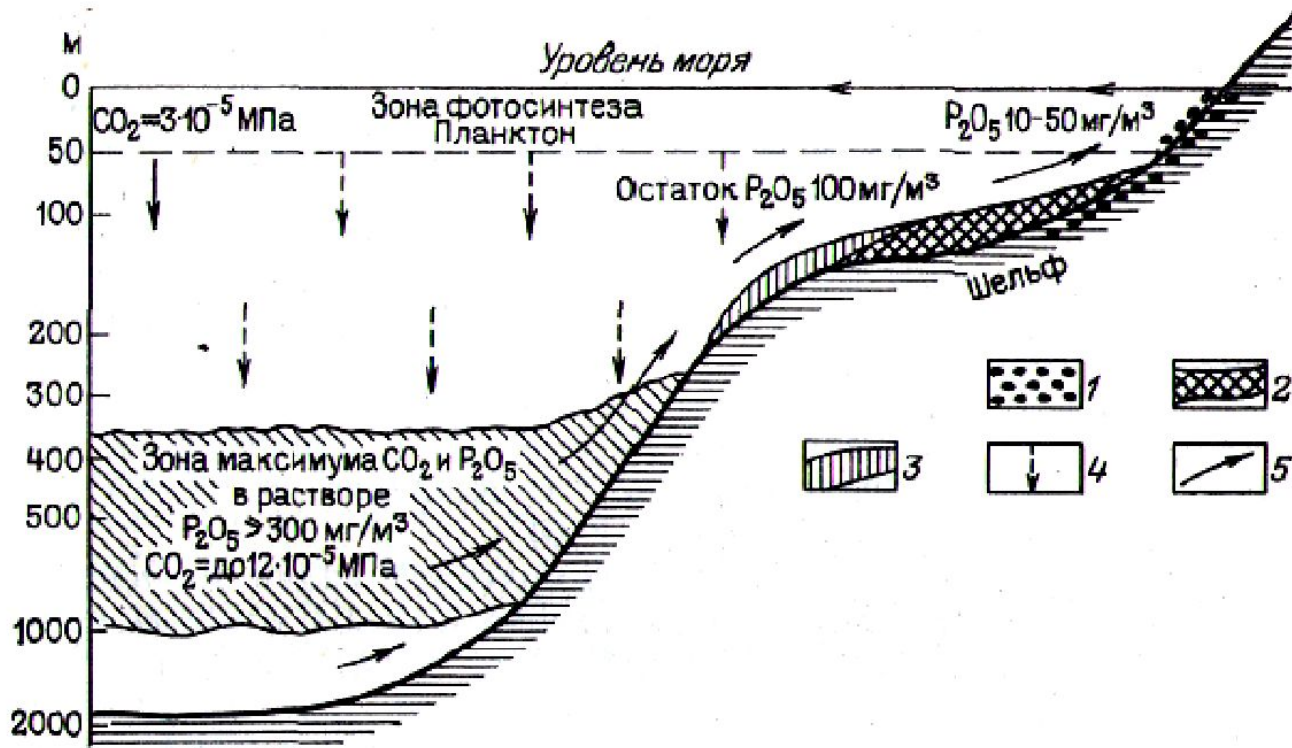


Рис. 103. Схема фосфоритообразования — осадчения фосфатов из морской воды в зоне шельфа в условиях восходящих холодных глубинных течений. По А. Казакову:

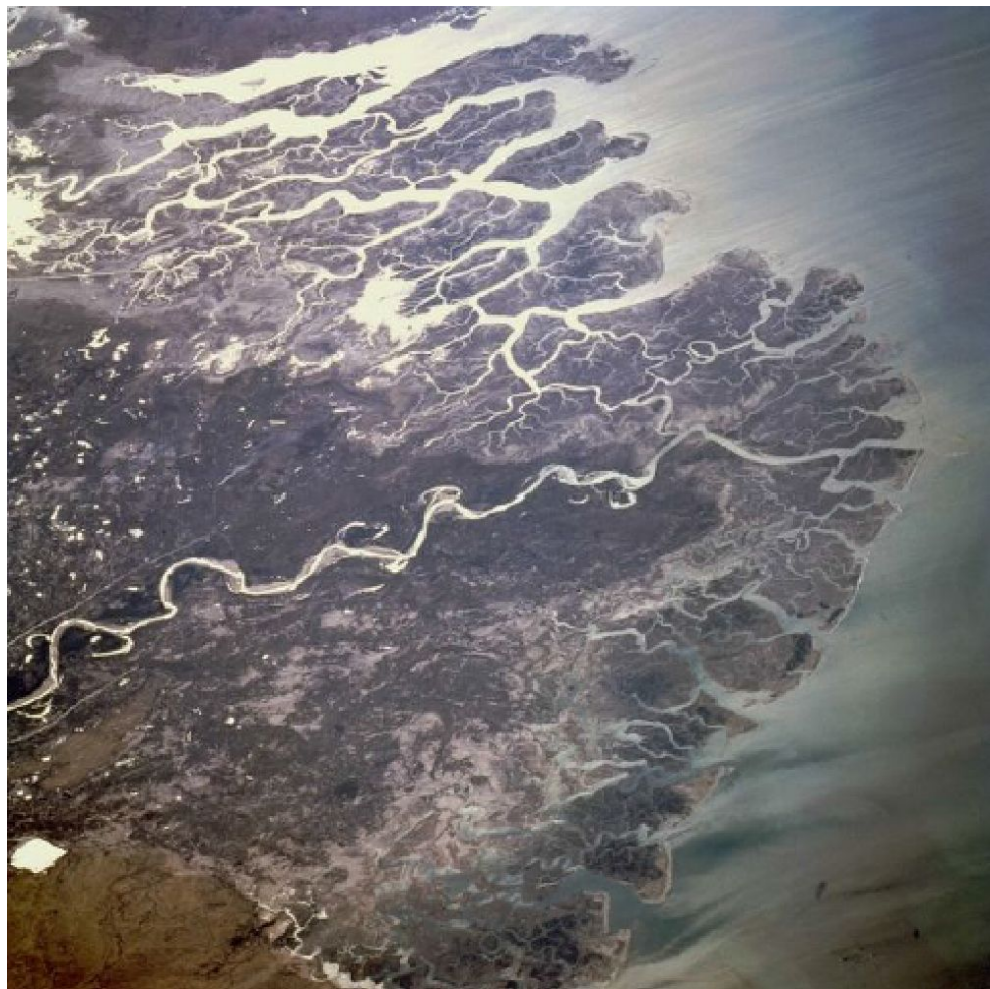
1—3 — фации: 1 — береговых галечников и песков, 2 — фосфоритная, 3 — известковых осадков; 4 — падение остатков планктона; 5 — направление течений

Щелочные барьеры возникают на путях миграции химических элементов на участках резкого повышения pH среды в нейтральной, кислой или щелочной обстановках. В соответствии с общими законами миграции на них происходит накопление химических элементов, более хорошо мигрирующих в кислой и слабокислой среде.

Кислые геохимические барьеры возникают на путях миграции химических элементов при резком снижении pH среды в условиях нейтральной, кислой или щелочной обстановок. В противоположность щелочным барьерам на них происходит накопление химических элементов, более активно мигрирующих в условиях щелочной среды.

Испарительные геохимические барьеры представляют собой участки зоны гипергенеза, на которых- накопление химических элементов обусловлено процессами испарения. Испарительные барьеры наиболее распространены в ландшафтах с аридным климатом, где испарение превышает годовое количество осадков.

Кислотно-щелочной



Испарительный



Сорбционные геохимические барьеры возникают в результате резкого снижения миграционной способности химических элементов при фильтрации содержащих их водных ионно-молекулярных растворов или газовых смесей через среды, обладающие повышенной сорбционной способностью.

Термодинамические барьеры возникают в участках резкого снижения миграционной способности химических элементов в результате изменения температуры или давления как ее фактора.

Биогеохимические барьеры. Согласно В.И. Вернадскому, «...концентрационная функция - скопление отдельных элементов из их рассеяния в окружающей среде». Хорошо известно, что все живые организмы в большей или меньшей степени накапливают относительно литосферы такие макроэлементы как С, Н, О и N. Некоторые из организмов в различной степени могут накапливать и микроэлементы. Степень накопления химических элементов живым веществом относительно их концентрации в земной коре А.И. Перельман назвал ***биофильностью***. Наибольшие значения биофильности имеют углерод 4 (780 единиц), азот (160), водород (70), кислород (1,5), хлор (1,1) и сера (1,0).

Сорбционный

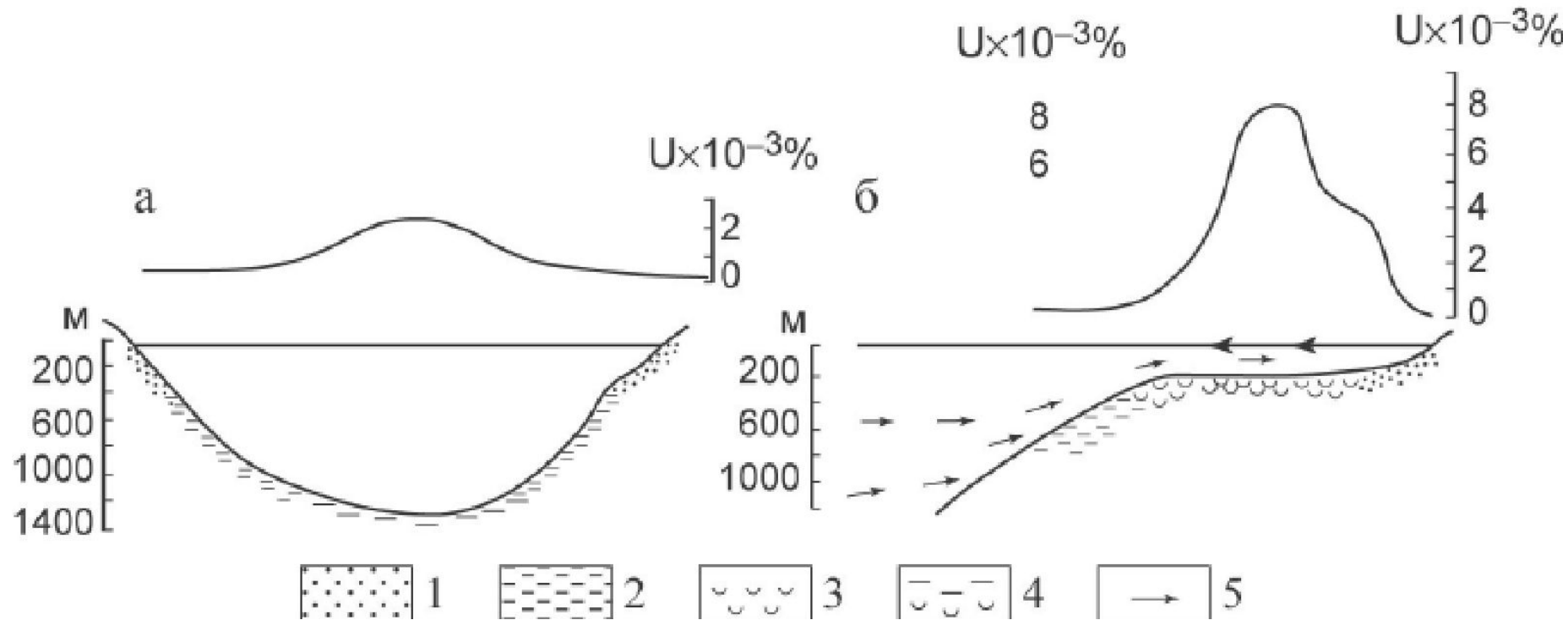


Схема распределения урана в современных морских осадках: а – внутренний бассейн; б – открытый шельф, зона восходящих вод. (по В.А. Коченову и С.Д. Расуловой, 1978). 1– прибрежные осадки; 2 – глинистые илы; 3- органогенные илы; 4 – осадки, обогащенные органическим веществом; 5 – направление течений.

Окислительно-восстановительный

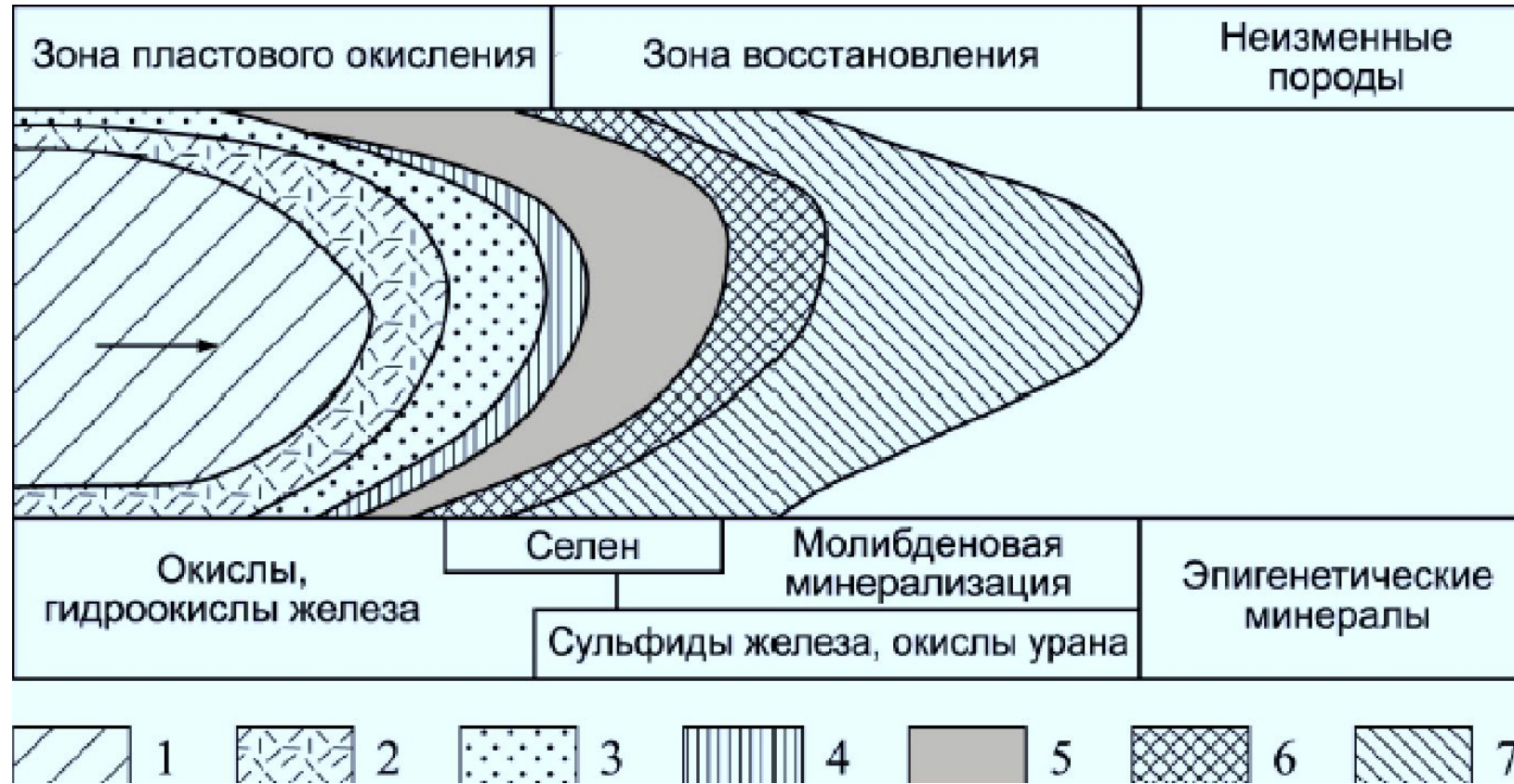
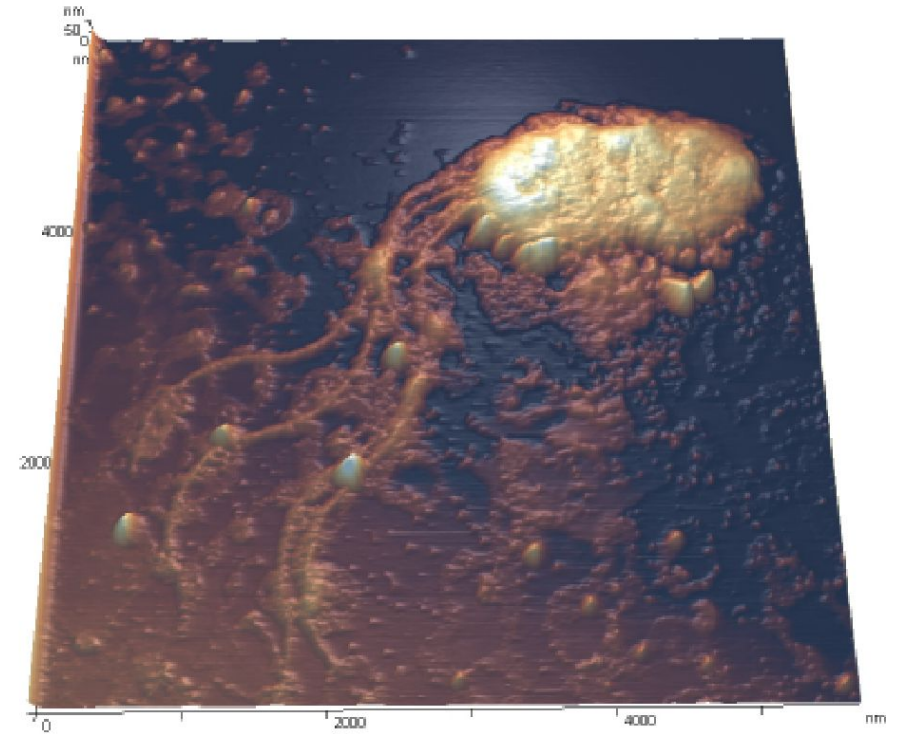


Схема эпигенетической зональности в проницаемых отложениях (по И.П. Сергееву и др., 1985) Зона пластового окисления: 1 – подзона полного окисления, 2 – подзона неполного окисления, 3 – подзона частичного окисления; зона восстановления: 4 – подзона разрушающихся руд, 5 – подзона богатых руд, 6 – подзона бедных руд, 7 – ореол рассеяния; стрелкой показано направление фильтрации вод.

Механический



Биологический

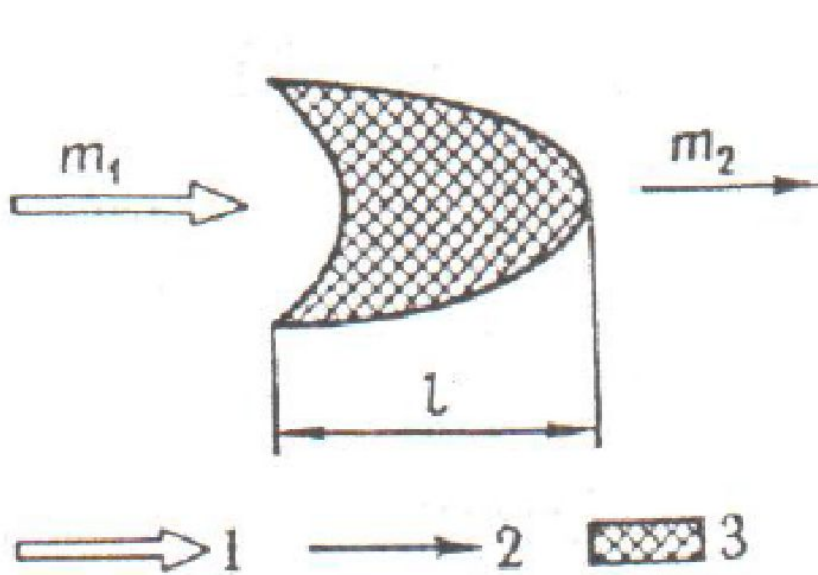


Почвенная золотая нанобактерия. Фотография на силовом микроскопе в МГУ.

Автор Миронов Василий Андреевич

Прибор: атомно-силовой микроскоп Nanoscope III

Параметры геохимических барьеров



- 1 - направление миграции химических элементов до барьера
- 2 - направление миграции химических элементов после барьера
- 3 – область концентрации химических элементов на барьере (аномалии, рудные тела и др.)
- m_1 – геохимические характеристики среды до барьера;
- m_2 - после барьера;
- l - длина барьера

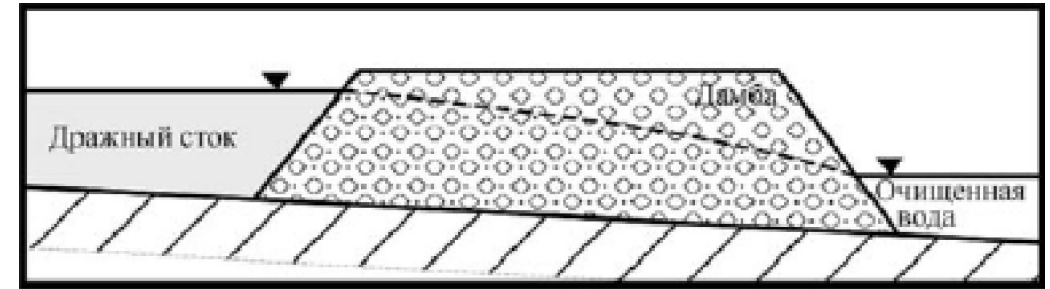
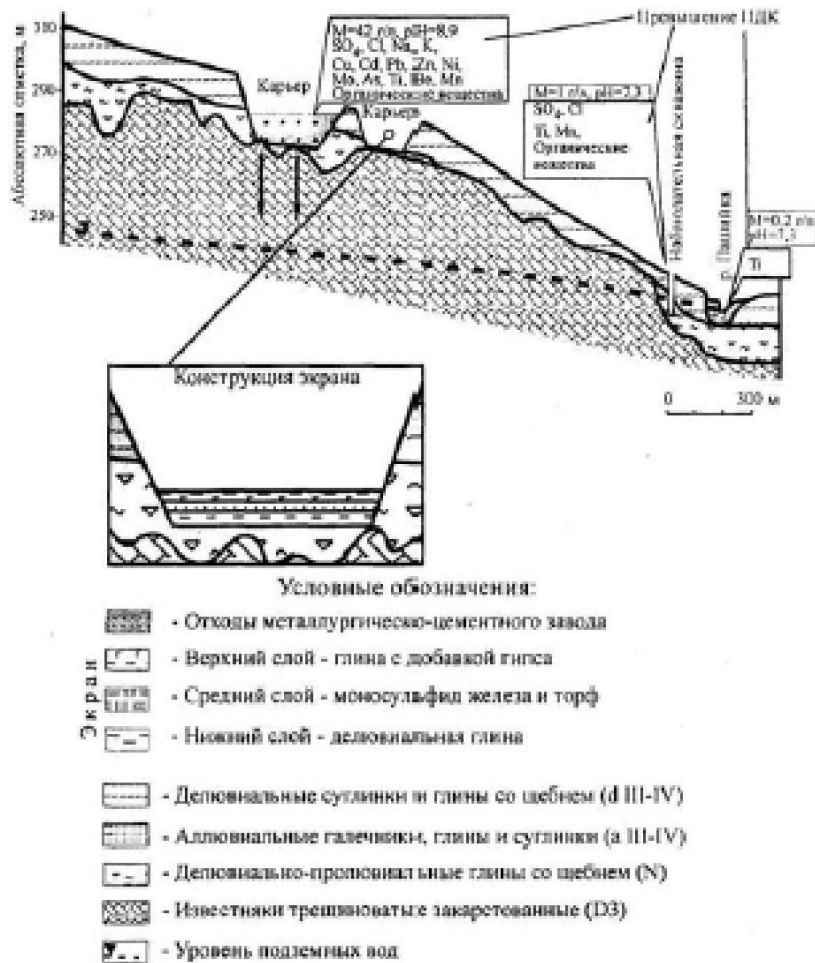
Градиент барьера – изменение геохимических показателей в направлении миграции химических элементов.

$$G = (m_1 - m_2) / l$$

Контрастность барьера характеризуется отношением величины геохимических показателей в направлении миграции до и после барьера

$$G = m_1 / m_2 = Cx_1 / Cx_2$$

Геохимические барьеры моделируются и используются в хозяйственной деятельности.



Снижение концентрации взвешенных веществ в дренажных стоках на грунтовых фильтрах

Схема защиты подземных вод от загрязнения путем создания комплексного барьера-экрана

Техногенная миграция

Техногенез – так А.Е. Ферсман назвал геохимическую деятельность человечества. Та часть планеты, которая охвачена техногенезом, представляет собой особую систему – ноосферу. Ноосфере свойственны и механическая, и физико-химическая, и биогенная миграция, но не они определяют ее своеобразие: главную роль играет техногенная миграция.

В XX в техногенез стал главным геохимическим фактором.

Формы проявления техногенной миграции:

- преобразование ландшафтов Земли (была изменена природа долин Нила, Тигра и Евфрата, Хуанхэ, в современном мире Суэцкий и Панамский каналы, плотины гидроэлектростанций, возведение новых островов в океане, современные города полностью меняют свою территорию и схему перераспределения элементов...);
- строительство дорог (меняют природные потоки миграции элементов за счет изменения гидродинамических режимов рек, ручьев, региональных и локальных водных стоков, а также перемещение значительных масс грунтов и материалов, изменение рельефа местности);

- добыча полезных ископаемых, в том числе нефти и газа (горнодобывающими предприятиями на поверхность выносятся массы химических элементов, идет обогащение породы одними элементами и обеднение другими);
- захоронение отходов производства (в наше время это значительный поток элементов);
- товарные потоки природных и синтетических материалов и др.

Две группы процессов техногенеза

Первая группа процессов унаследована от биосферы, к ней относятся биологический круговорот, круговорот воды, рассеяние элементов при отработке месторождений, распыление вещества и многие другие. При их изучении можно использовать понятия и методы, разработанные для анализа природных процессов. Техногенная миграция **второй группы** находится в резком противоречии с природными условиями. Так, например, характерное для ноосферы металлическое состояние Fe, Ni, Cr, V и многих других элементов не соответствует физико-химическим условиям земной коры. Для характеристики процессов второй группы, существующий понятийный аппарат геохимии недостаточен.

Использование химических элементов

В 1915г В.И. Вернадский подсчитал, что в античную эпоху использовалось лишь 19 элементов, в XVIII в. – 28, в XIX – 50, а в начале XX в. – 60. Теперь используются все 89 химических элементов, известных в земной коре. Началось также искусственное получение и частичное использование отсутствующих элементов – Pu, Np, Cf и др. Характерна общая тенденция этого процесса: в начале использовались преимущественно природные вещества – минералы, в том числе самородные элементы (S, Au, и др.). Позднее начался синтез новых соединений элементов, а также получение их в чистом виде (металлургия Fe, Pb, Zn и др.), в XX в. началось использование изотопов.

Техногенные геохимические аномалии и их влияние на окружающую среду

Техногенные геохимические аномалии по масштабу проявления разделяются на глобальные, региональные, локальные.

Глобальные аномалии охватывают весь земной шар (это повышенное содержание CO_2 в атмосфере в результате сжигания угля и нефти, накопление Sr после ядерных взрывов и др.).

Региональные аномалии распространяются на материки, страны, зоны, области, провинции (возникают за счет применения минеральных удобрений, ядохимикатов и др.).

Локальные аномалии связаны с конкретным рудником, заводом, городом и (это повышенное содержание металлов в почвах и водах вокруг металлургических комбинатов и др.). Их радиус не превышает десятков километров.

По месту проявления техногенные аномалии делятся на:

- литохимические (в почвах, породах, строениях);
- гидрогеохимические (в водах);
- атмогеохимические (в атмосфере);
- биогеохимические.

Совокупность техногенных аномалий от локального источника (завода, рудника, города, дороги и т.д.) именуется **техногенным ореолом и потоком рассеяния**, которые, как правило, включают в себя все виды аномалий.

По влиянию на окружающую среду техногенные аномалии делятся на **полезные, вредные и нейтральные**.

Полезные аномалии улучшают окружающую среду. К ним относятся повышенное содержание Са в районах известкования кислых почв, добавка NaI и KI к поваренной соли в районах развития эндемического зоба, фторирование питьевой воды в городах с распространением кариеса, применение Mo, B, Zn и других микроудобрений, подкормки домашних животных Co и т.д.

Вредные аномалии ухудшают (загрязняют) окружающую среду. **Нейтральные аномалии** не оказывают влияния на качество окружающей среды.

Разновидностью техногенных геохимических аномалий являются **техногенные зоны выщелачивания**.

Техногенные зоны выщелачивания – это зоны сернокислого, кислого и прочего промышленного выщелачивания. Выщелачивание приобрело большое значение при добыче металлов. Применяется выщелачивание под землей (подземное выщелачивание), из руды, извлеченной на поверхность, из отвалов, хвостов (кучное выщелачивание). Вопросы выщелачивания изучает особая прикладная наука - геотехнология, которая во многом основана на данных геохимии. Геотехнологии эффективны при добыче Cu, Au, Mo, Pb, Zn, Mn, Ni и других элементов. С помощью закачивания в скважины воды извлекают каменную и калийную соли, другие легкорастворимые компоненты. Доказана эффективность микробиологического выщелачивания Cu, Au, Mo и других металлов. Техногенные зоны выщелачивания образуются при орошении лессовых грунтов, при промывках засоленных почв, при многих других техногенных процессах.

Энергетика техногенеза и проблема изменения климата

Часть используемой в ноосфере энергии производит работу, другая часть выделяется в виде тепла. Пока эффект техногенного разогрева невелик – в 25 тыс. раз меньше солнечной радиации. Однако в крупных городах техногенное тепло уже достигает 5 % от солнечного излучения. Главная причина - отопление жилых домов и промышленных предприятий. По некоторым данным увеличение производства энергии от 5 до 10% в год приведет к тому, что через 100-200 лет техногенное тепло приведет к ощутимым изменениям климата.

Постоянное потребление угля и нефти ежегодно добавляет в атмосферу до $9 \cdot 10^9$ т CO_2 (7-10%). При таких темпах через 50 лет содержание CO_2 может удвоиться и температура земной поверхности за счет парникового эффекта может повыситься на 4-60 °C. К техногенным парниковым газам относятся также метан, закись азота, фреоны, озон и др. В результате парникового эффекта возможно частичное таяние льдов Антарктики и Арктики, затопление приморских низменностей.

С другой стороны, в ноосфере происходит раздробление вещества, рост поверхностной энергии (распашка почв, дробление пород, руд и т. д.). С этим связано запыление атмосферы, которое может способствовать похолоданию климата. В этом же направлении действуют и другие процессы (вулканизм и др.). Поэтому имеются прогнозы и глобального похолодания.

Нежелательные и непредвиденные последствия хозяйственной деятельности позволяют говорить о «глобальном экологическом кризисе». В настоящее время, антропогенные пустыни занимают 5% суши, антропогенный бедленд (плохая земля) – 3, города и промышленные зоны – 2 %, а биологический круговорот атомов нарушен на 60% биологически продуктивной поверхности материков.

Вырубка лесов по аэрокосмическим данным ежегодно составляет от 7 до 20 млн. га. Тропические леса вырублены уже на 50% площади, леса умеренного пояса – на 30-40 %. Предполагается, что при современных темпах вырубки тропические и субтропические леса исчезнут за 20-30 лет. Это нарушит глобальный круговорот воды, O₂ и CO₂, резко усилит эрозию почв, запыление атмосферы. Количественный геохимический прогноз здесь затруднен, но отрицательные последствия вырубки лесов несомненны.

Загрязнение среды - это изменение состава воздуха и воды в промышленных центрах и крупных городах, рост заболеваемости раком легких и других заболеваний составляет отрицательные следствия техногенеза. Загрязнение среды быстро увеличивается. Серьезную опасность представляют ядерные взрывы и аварии на АЭС, техногенные аномалии Hg, Cd, Pb, Cu, Sn, V, Cr, Mo и других тяжелых металлов. Серноокислотные, суперфосфатные, медеплавильные заводы, котельные ГРЭС, ТЭЦ, бытовые топки выбрасывают в воздух много SO₂, который, окисляясь и растворяясь в атмосферных осадках, дает серную кислоту. «Кислые дожди» увеличивают число легочных заболеваний, осложняют земледелие, приводят к вымиранию рыбы в водоемах, где pH понижается до 4. Полагают, что в среднем около 30-50 % SO₄ атмосферных осадков имеет техногенное происхождение.

Серьезную проблему представляет и загрязнение среды различными органическими соединениями, которые включают канцерогены и мутагены. Например, некоторые полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые поступают из нефти, углей, горючих газов и образуют техногенные аномалии вокруг промышленных предприятий, нефтяных промыслов, угольных шахт, автодорог и т.д.

Опасны также ядохимикаты, такие как ДДТ и диоксин, широко применявшийся в качестве гербицидов. Важное значение приобрела техногенная миграция радионуклидов, которая особенно опасна в связи с ядерными взрывами в атмосфере и под землей, авариями на АЭС и др.

Геохимический мониторинг – система геохимических наблюдений, оценки и прогноза изменений окружающей среды. Методы геохимического мониторинга разнообразны: это анализ снега, верхового торфа, волос, использование искусственных сорбентов для определения в почвах и водах тяжелых металлов, аэрокосмические съемки, а так же ландшафтно-геохимическое картирование. Геохимический мониторинг проводится во многих странах. Одна из проблем геохимического мониторинга - определение того содержания элементов в окружающей среде, которое было до техногенного загрязнения, т. е. установление «фона». Только на этой основе можно оценить степень техногенного загрязнения.

Один из вопросов, которые рассматривает геохимия техносферы - **Комплексное использование сырья , проблема отходов.**

В настоящее время только 10 % сырья, извлекаемого из недр, становится готовой продукцией, а 90% составляют отходы, загрязняющие среду. При добыче некоторых полезных ископаемых используется лишь 1% массы руды, а 99% идет в отвалы. Идеалом производства является безотходная технология, при которой утилизируются все компоненты сырья.

Здоровье человека и ноосфера (геохимический аспект)

Применительно к человеку можно говорить об оптимизации среды - наилучшем содержании химических элементов в продуктах питания, водах, воздухе, которое полностью обеспечивает его потребности. В будущем жители горных долин будут потреблять столько же I , сколько жители морских побережий, что улучшит работу щитовидной железы и исключит эндемический зоб.

Практические пути решения проблемы оптимизации среды разнообразны и многое уже делается. Зная геохимические особенности ландшафтов появляется возможность использовать их благоприятные и исключить неблагоприятные условия. Вырисовывается перспектива улучшения качества овощей и фруктов при помощи подкормки их микроэлементами. Специальная подкормка позволит успешно бороться с атеросклерозом и другими болезнями.

Важно установить влияние на здоровье человека отклонений от среднего содержания химического элемента, которые не достигают уровня, вызывающего явные симптомы болезни.

Добавка в продукты питания недостающих в данном регионе элементов — еще один существенный поток техногенной миграции, который существенно перераспределяет элементы на поверхности Земли.